



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Química

Implementação de Sistemas para Controlo e Monitorização de Equilíbrio, Cinética e Dinâmica de Adsorção.

Gustavo Miguel Ribeiro Pereira Leandro de Sousa

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de *Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica*

Orientador: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio

Lisboa

2009

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me ajudaram e apoiaram em todo o trabalho desenvolvido, entre elas:

O Professor Doutor *Mário Eusébio* por todo o apoio, orientação e amizade prestada na concretização deste trabalho.

A Doutora *Isabel Esteves* por todo o auxílio e ajuda prestada no laboratório.

A toda a minha família e amigos pela compreensão, dedicação e apoio demonstrado.

Especialmente aos meus pais pela ajuda, suporte, compreensão... a quem devo o que sou hoje, é a vocês que dedico este trabalho!

Finalmente quero agradecer à minha namorada por me ter aturado todos os meus "stresses" e problemas, mas também por todo o apoio e carinho partilhado, sem a tua ajuda não tinha conseguido.

A todos os que me ajudaram e me apoiaram ao longo desta jornada um MUITO OBRIGADO!

Resumo

O objectivo principal deste trabalho foi o melhoramento e aperfeiçoamento das condições de monitorização e controlo de duas instalações experimentais, na área de adsorção, situadas no Departamento de Química da FCT-UNL, conseguido através do desenvolvimento de interfaces próprios na linguagem de programação **LabVIEWTM** da *National Instruments*. As duas instalações em causa são respectivamente:

- Instalação experimental de PSA (Pressure Swing Adsorption).
- Instalação experimental de determinação de isotérmicas, por métodos gravimétricos.

Na instalação de PSA foi desenvolvido um interface de controlo, para o espectrómetro de massa (MS) que constitui o sistema, possibilitando a monitorização das composições de saída da coluna. Para isso foram aplicados algoritmos, que transformam as intensidades enviadas pelo MS em composições, obtendo as mesmas em intervalos de cerca de 3 segundos. Foi também desenvolvida uma aplicação de calibração dos parâmetros internos do MS, para assegurar que as intensidades obtidas eram correctas, além disso, foi inserido um conjunto de opções, como a obtenção e base de dados de espectros, informações do sistema, entre outras. Para testar o interface, foram realizados ensaios laboratoriais de injeção de um pulso de dióxido de carbono, na coluna contendo azoto e respectiva calibração para a mistura em causa. Os resultados obtidos demonstraram que o interface desenvolvido funciona nas melhores condições e as composições obtidas são exactas, demonstrando a fiabilidade do mesmo.

Com o desenvolvimento do interface para a balança de suspensão magnética, pertencente a instalação experimental de determinação de isotérmicas, é adquirido o peso da amostra dentro do cesto e controlado todo o sistema de forma automática, aplicando um algoritmo correcção dos pesos obtidos, através dos desvios ao "ponto zero". Para testar o interface de foram realizados ensaios laboratoriais de medição da isotérmica do metano, com o adsorvente referência MIL-53 da BASF. Os resultados demonstraram que o algoritmo de correcção dos desvios ao "ponto zero" funciona nas melhores condições, validando todo o interface.

Estes interfaces agora desenvolvidos completam as aplicações, já existentes, de controlo e monitorização das duas instalações em causa, melhorando as suas condições de operação e aquisição de dados, facilitando substancialmente estudos futuros a realizar nestas mesmas instalações, abrindo a porta ao desenvolvimento de sistemas mais avançados e autónomos.

Abstract

The main objective of this work was the improvement of the conditions of monitoring and control for two experimental installations, in the adsorption area, situated in the Department of Chemistry of the FCT-UNL, obtained through the development of the own interfaces in the programming language **LabVIEW**TM from *National Instruments*. The two installations in cause are respectively:

- Experimental PSA (Pressure Swing Adsorption) Installation.
- Experimental Installation for Gravimetical Measurements of Equilibrium Isotherms.

In the installation of PSA was developed an interface of control, for the mass spectrometer (MS) that constituted the system, to monitoring the compositions at the exit of the column. For that reason were applied algorithms, that transform the intensities sent by the MS in compositions, obtaining the same in intervals of 3 seconds. It was also developed an application for the calibration of the internal parameters of the MS, to assure that the intensities obtained were correct, beyond that, was inserted an assembly of options, such as the obtaining and the data base of spectrums, system information, and others. To test the interface, laboratory tests were made such as the injection of a carbon dioxide pulse, in the column containing nitrogen, and their calibration for the mixture in cause. The results showed that the interface developed functions in the best conditions and the compositions obtained are accurate, demonstrating the reliability of it.

With the development of the interface for magnetic suspension balance, belonging to the experimental installation for gravimetical measurements of equilibrium isotherms, the weight of the sample inside

the basket is acquired and in control of all the system automatically, applying an algorithm for correction of the obtained weight, through the defections to the "zero point". To test the interface there were carried out laboratory test of measurement of the methane isotherm, with the adsorbent reference MIL-53 from BASF. The results showed that the algorithm for correction the defections to the "zero point" functions in the best conditions, validating all the interface.

These interfaces now developed complete all the applications, already existants, of control and monitoring for the two installations in cause, improving the conditions of operation and data acquisition, improving substantially future studies to carry out in these installations, "opening the door" to the development of more advanced and more autonomous systems.

Nomenclatura

Símbolos Romanos

$\%M_1, \%M_2, \%M_3$ Composições de saída para as massas 1, 2 e 3 genéricas ($\%(v/v)$)

$\%M_{2,1}$ Percentagem de sobreposição de uma banda secundária do composto de massa 2 no de massa 1

A Área do pico correspondente à largura definida pelo utilizador

a, b Parâmetros de movimento

b Constante de Langmuir

D_1, D_2 Factores de correcção das massas 2 e 3 genéricas

F Frequência de ZP (min)

g Aceleração Gravítica (m^2/s)

$GAIN$ Factor de Ganho

H Intensidade máxima do pico

I', I Intensidade do pico

IT Total de sinal

M Massa discreta

m/Z Razão entre a massa do ião e a sua carga efectiva

M_1, M_2, M_3 Intensidades para as massas genéricas 1, 2 e 3

$M_1^{IN}, M_2^{IN}, M_3^{IN}$ Intensidades corrigidas para as massas 1, 2 e 3 genéricas

M_3^{CAL}, M_2^{CAL} Equações de correcção das massas 2 e 3 genéricas

m_{ZP} Desvio entre ZP's

$OFFSET, OFFSET_2$ Factores de compensação

q Quantidade adsorvida (mol/kg)

q_s Limite de saturação mol/kg)

q_{ex} Quantidade adsorvida em excesso(mol/kg)

R Resolução

r_0 Raio das hastes hiperbólicas

U Diferença de potencial

V Intensidade de corrente

v_a Volume de gás adsorvido (cm^3)

v_h Volume do cesto da balança (cm^3)

v_s Volume da amostra (cm^3)

W Largura do pico pretendida pelo utilizador

w Massa obtida pela balança (g)

$w(i)$ Massa retirada da posição MP no instante t(i) (g)

w_a Massa de gás adsorvida (g)

w_h Massa do cesto da balança (g)

w_s Massa da amostra (g)

$w_{corr}(i)$ Massa corrigida retirada da posição MP no instante t(i) (g)

$w_{dif}(i)$ Diferença de massas no instante t(i) (g)

w_{ref} Massa de referência (g)

$w_{ZP}(t)$ Massa retirada da posição ZP no instante t (g)

$w_{ZP}(t - F)$ Massa retirada da posição ZP no instante t-F (g)

$Y_{M1,2,3}$ Composições de entrada para as massas genéricas 1, 2 e 3 (%(v/v))

c Concentração de adsorvato na fase gasosa

K',K Constante de Henry

p Pressão parcial

Símbolos Gregos

ΔM Intervalo de Massas

ρ_a Densidade da fase adsorvida (g/cm^3)

ρ_g Densidade do gás (g/cm^3)

ρ_h Densidade do cesto da balança (g/cm^3)

ρ_s Densidade da amostra (g/cm^3)

Anacrónimos

ASCII American Standard Code for Information Interchange

MOF Metal-Organic Framework

MS Mass Spectrum

MSC Magnetic Suspension Control

PSA Pressure Swing Adsorption

Conteúdo

Nomenclatura	vii
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento do Trabalho Realizado	1
1.2 Fenómenos de Adsorção	3
1.2.1 Determinação de Isotérmicas	5
1.2.2 Pressure Swing Adsorption	10
1.3 Espectrómetros de Massas	11
1.3.1 Analisador de Quatro Pólos	11
1.3.2 Resolução	13
1.4 Construção de Interfaces	14
1.4.1 Considerações	14
1.4.2 Programação em <i>LabVIEW</i>	16
2 Materiais e Métodos	19
2.1 Instalação de PSA	19
2.2 Sistema para Determinação de Isotérmicas de Adsorção	22
2.3 Caracterização dos Adsorventes Utilizados	23
2.4 Software Usado na Programação e Desenvolvimento dos Interfaces	24
3 Desenvolvimento da Interface de Monitorização e Controlo do MS	25
3.1 Protocolo de Comunicação	25
3.1.1 Rotina de Comunicação	27
3.1.2 Sequência Inicial de Comandos	28
3.1.3 Aquisição de Dados	29
3.2 Parâmetros Internos e Configurações	31
3.3 Auto Calibração	36

CONTEÚDO

3.4	Determinação de Composições	41
3.4.1	Modelo Matemático	42
3.4.2	Configuração do sistema em estudo	43
3.5	Complementos	45
3.5.1	Desgaseificação da câmara de ionização, <i>DEGAS</i>	45
3.5.2	Base de Dados de Espectros e Compostos	46
3.5.3	Informação sobre a cabeça do MS	47
3.6	Interface Construída	47
3.7	Validação do Interface Desenvolvido	50
3.7.1	Calibração para uma Mistura de CO_2 e N_2	51
3.7.2	Pulso de 5% de CO_2 em N_2	51
4	Desenvolvimento da Interface de Monitorização e Controlo da Balança Magnética	55
4.1	Protocolo de comunicações	55
4.2	Aquisição e tratamento de dados	58
4.3	Interface construída	60
4.4	Validação da Interface	63
5	Conclusões	67
	Referências	71

Lista de Figuras

1.1	Métodos estáticos para determinação de isotérmicas	5
1.2	Comparação entre um sistema gravimétrico convencional e um usando uma balança magnética	6
1.3	Representação dos dois pontos de medida da balança Magnética .	7
1.4	Classificação de Isotérmicas	9
1.5	Esquema básico de um ciclo de PSA com duas colunas.	11
1.6	Filtro de massa de quatro pólos	12
1.7	Representação da resolução determinada entre duas massas. . . .	13
1.8	Exemplo de um gradiente de cor desenvolvido através do LabVIEW	17
2.1	Esquematisação da instalação de PSA existente.	20
2.2	Esquematisação do sistema usado para determinação de isotérmicas	22
3.1	Algoritmo para a aquisição de dados	29
3.2	Modos de aquisição de dados	32
3.3	Janela de configuração dos parâmetros internos do MS e outras opções de funcionamento do Interface.	35
3.4	Algoritmo para verificação da calibração interna.	36
3.5	Algoritmo para a auto-calibração interna.	37
3.6	Representação dos métodos de avaliação da resolução através da largura do pico.	39
3.7	Comparação de picos entre o método 1 e o método 2.	39
3.8	Interface gráfico da Auto-Calibração do MS.	40
3.9	Exemplificação da sobreposição de massas para um sistema de N_2/CO_2	42
3.10	Janela de configuração do sistema a ser calibrado	44
3.11	Interface para o modo <i>Degas</i>	45
3.12	Interface gráfico do modo de obtenção de espectros e base de dados	46

LISTA DE FIGURAS

3.13	Esquema gráfico do interface e suas janelas secundárias.	48
3.14	Perfil de CO_2 à saída da coluna usando o módulo de aquisição desenvolvido.	52
3.15	Perfis de Temperatura, composição de entrada e composição de saída durante o ensaio.	53
4.1	a) Representação de uma porta paralela; b) Aplicação de controlo do dispositivo para teste da porta paralela; c) Dispositivo criado para teste da porta paralela	56
4.2	Rotina de aquisição e registo de dados balança magnética.	59
4.3	Interface gráfico para controlo e monitorização da Balança Magnética.	61
4.4	Janela de configuração dos parâmetros de aquisição.	62
4.5	Gráfico do peso registado pelo software ao longo do tempo para 1 ponto da isotérmica.	64
4.6	Isotérmica de Adsorção do Metano a 50°C.	65

Lista de Tabelas

2.1	Características dos adsorventes utilizados: ANGWARD 5 e MIL-53.	24
3.1	Parâmetros de configuração da ligação em série	27
3.2	Sequência de Comandos Iniciais para inicialização do MS.	29
3.3	Comando tipo e exemplo para os três modos de operação do MS .	31
3.4	Lista de parâmetros de calibração e ionização do MS.	33
3.5	Resultados obtidos na calibração com a mistura de N_2/CO_2 . . .	51
4.1	Tabela com Bits necessários para os diferentes estados do MSC . .	57
4.2	Lista de comandos da Micro-Balança	57
4.3	Parâmetros de configuração da ligação em série.	58
4.4	Constantes utilizadas no calculo de q_{ex}	64

Capítulo 1

Introdução

Nas ultimas décadas, processos de separação por adsorção, têm sido largamente aplicados para muitas separações importantes na industria química. Trata-se actualmente de uma área em expansão com o desenvolvimento de novos processos, especialmente na área da química fina.

Assim torna-se necessário o desenvolvimento de novos métodos para monitorização, controlo e optimização. Existindo assim muitas possibilidades de desenvolvimento de novos sistemas, que melhor satisfação as necessidades dos processos de separação por adsorção.

1.1 Enquadramento do Trabalho Realizado

Este trabalho segue um conjunto de trabalhos já realizados e tem como objectivo o melhoramento e aperfeiçoamento das condições de operação e tratamento de resultados de duas instalações experimentais, situadas no Departamento de Química da FCT-UNL.

Os objectivos principais deste trabalho são o desenvolvimento de um novo sistema de aquisição e controlo para a instalação de PSA já existente, nomeadamente a aquisição das composições de saída da coluna através de um espectrómetro de massa, e o desenvolvimento de um novo sistema para controlo e monitorização da balança magnética pertencente a instalação de determinação de isotérmicas.

Esteves (2005) construiu e desenvolveu a instalação de PSA. Tendo sido também desenvolvido um software de controlo e monitorização com aquisição em tempo real, e visualização e controlo das principais variáveis, como a temperatura, fluxo de gás, etc (Eusébio, 2006). Contudo o mesmo não permite a aquisição das

1. INTRODUÇÃO

composições de saída da coluna, sendo utilizado outro software que não permite a interacção com o desenvolvido.

O grupo de investigação, no qual se enquadra este trabalho, tem várias investigações de simulação publicadas, que apontam no sentido da sua validação experimental, tendo em vista o melhoramento dos processos de adsorção e também o desenvolvimento de melhores adsorventes para várias aplicações. Como por exemplo, [Mota et al. \(2000\)](#) estudaram a transferência de calor por convecção natural em poros anelares elípticos horizontais. Proporcionando um código eficiente para a resolução das equações de duas dimensões de Darcy-Boussinesq, que descrevem a transferência de calor por convecção natural em poros anelares horizontais. Por sua vez [Esteves and Mota \(2002\)](#) propuseram um novo processo híbrido conjugando membranas e PSA, para separação de gases. Foi seleccionada a mistura de H_2/CH_4 para mostrar os benefícios deste processo híbrido. Os resultados obtidos comprovaram que a adição de um módulo de membranas aumenta a performance da separação. Recentemente tem sido estudada a adsorção em feixes de nanotubos de carvão ([Cruz et al., 2009](#); [Esteves et al., 2009](#)). Tratando-se de uma área muito interessante e em forte expansão, desde que foi preparado pela primeira vez no início dos anos noventa.

Outros trabalhos experimentais foram publicados, [Mota et al. \(2007\)](#) investigaram a separação de gases através de SMB (Simulating Moving Beds) usando dessorvente pouco interactivo, que actua como gás de suporte para os componentes a separar e regenera o adsorvente eluindo a mistura. A viabilidade e eficiência deste processo foi avaliada, através da comparação e execução de configurações optimizadas para a separação de CH_4/CO_2 em carvão activado, usando azoto como gás de suporte. Mais recentemente, [Esteves et al. \(2008\)](#) estudaram a adsorção dos componentes do gás natural e biogas em carvão activado. Os resultados apresentaram uma capacidade de adsorção preferencial de dióxido de carbono, que indica que o carvão em estudo pode ser usado para purificação de gás natural e biogas, ou resgate do CO_2 de correntes de combustão.

Ambos os equipamentos já possuem software de controlo dos mesmos, apresentando algumas deficiências, nomeadamente, na sincronização de todos os constituintes de cada sistema e controlo desses mesmos constituintes. Logo o principal objectivo de todo este trabalho é eliminar por completo problemas de controlo, aquisição e sincronização de forma a melhorar significativamente estudos futuros a desenvolver nestas instalações.

1.2 Fenómenos de Adsorção

Adsorção é um fenómeno que selectivamente segrega átomos ou moléculas, entre um fluído e um sólido. Quando aplicado como uma operação unitária pode ser usado para separar misturas contendo vários adsorvatos. Ou na purificação de correntes puras que contenham pequenas quantidades de contaminantes (Knaebel, 2009).

O fenómeno pode ser definido como uma molécula de gás, perto de uma superfície de um sólido, que sofre uma redução na sua energia potencial, como consequência da interacção com os átomos (ou moléculas) do sólido. O resultado desta interacção é a concentração de moléculas de gás nesta região tornando a densidade na vizinhança da superfície do sólido muito maior que a do gás sozinho (Ruthven et al., 1994).

A intensidade das forças sentidas à superfície dependem da natureza do sólido (adsorvente) e do adsorvato, se estas forças forem relativamente fracas, envolvendo apenas interacções de *van der Waals*, estaremos na presença de adsorção física. Pelo contrário, se as forças de interacção forem fortes, envolvendo um elevado grau de transferência electrónica, estaremos na presença de adsorção química (Ruthven et al., 1994).

A principal diferença entre as duas adsorções é o facto de na adsorção física poderem ser formadas múltiplas camadas adsorvidas à superfície, contrastando com a limitação de mono-camada existente na adsorção química. Assim muitos dos processos de adsorção (incluindo o PSA) são preferencialmente de adsorção física, em vez de adsorção química, desde que as capacidades possíveis sejam muito pequenas para tornar o processo economicamente viável (Ruthven et al., 1994).

Termodinamicamente a camada adsorvida na superfície de um sólido, pode ser considerada como uma fase distinta. O Equilíbrio será definido pelas tradicionais leis da termodinâmica. Como a adsorção trata-se de um processo exotérmico para a fase gasosa, o equilíbrio favorece a adsorção a baixas temperaturas e a dessorção a altas temperaturas. A concentrações suficientemente baixas o equilíbrio tem um comportamento linear e pode ser definido pela lei de Henry (Ruthven et al., 1994):

$$q = K'p \quad \text{ou} \quad q = Kc \tag{1.1}$$

1. INTRODUÇÃO

Para adsorventes microporosos a isotérmica pode ser representada, aproximadamente, pelo modelo de Langmuir:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bc}{1 + bc} \quad (1.2)$$

Este modelo tem em consideração o balanço entre poros ocupados e não ocupados. Verifica-se que para baixas concentrações e no limite de saturação ($q \rightarrow q_s$) a altas concentrações se aproxima da Lei de Henry (equação 1.1)(Ruthven et al., 1994).

Ambas estas relações são usadas para baixas pressões, para pressões mais elevadas são usados modelos mais complexos, como a isotérmica de adsorção de Gibbs ou a "*Ideal Adsorbed Solution Theory*". A isotérmica de adsorção de Gibbs considera o adsorvente como uma estrutura inerte que providencia um campo de forças que altera a energia livre do sistema adsorvato-adsorvente, atribuindo, as alterações das propriedades termodinâmicas, totalmente ao adsorvato. O modelo do "*Ideal Adsorbed Solution Theory*" é considerada uma forma mais sofisticada de prever o equilíbrio de misturas binárias ou multi-componente e deriva directamente da isotérmica de adsorção de Gibbs (Ruthven et al., 1994).

Actualmente a adsorção gasosa é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais porosos. A quantidade adsorvida, q , é dependente da pressão de gás, p , temperatura, T , propriedades do adsorvente e a natureza das interacções gás-sólido. Assim a quantidade adsorvida pode se escrever como:

$$q = f(p, T) \quad (1.3)$$

Mantendo a temperatura constante temos:

$$q = f(p)T \quad (1.4)$$

Esta equação geral representa a isotérmica de adsorção para um dado adsorvente, que é geralmente apresentada sobre a forma de gráfico da quantidade adsorvida em função de p ou p/p_0 , onde p_0 é a pressão de saturação do adsorvato para a temperatura do ensaio (Bandos, 2006).

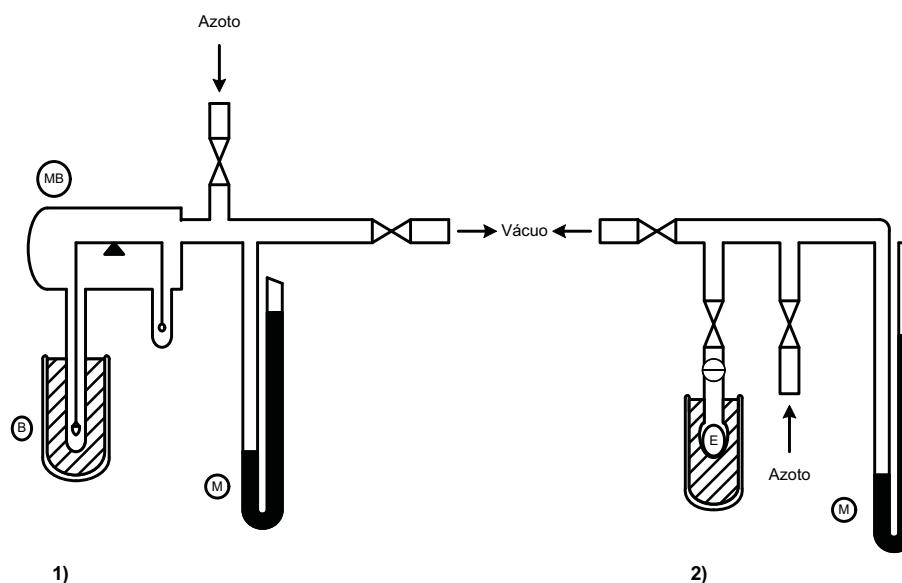


Figura 1.1: Métodos estáticos para determinação de isotérmicas; 1) Método Gravimétrico; 2) Método Volumétrico. B: Banho de Azoto Líquido; M: Manómetro; E: Amostra; MB: Micro-balança.

1.2.1 Determinação de Isotérmicas

Na determinação experimental de isotérmicas de adsorção são usados dois tipos de métodos, estáticos e dinâmicos. Nos métodos estáticos é admitida uma quantidade sucessiva de gás a ser adsorvido num volume previamente evacuado. Determina-se a quantidade adsorvida quando é atingido o equilíbrio para cada valor de pressão. Dentro dos métodos estáticos eles podem ser gravimétricos ou volumétricos, na figura 1.1 encontram-se representados ambos os métodos (Figueiredo and Ribeiro, 2007).

Os métodos volumétricos dão-nos uma determinação indirecta da quantidade adsorvida e consiste na libertação de um gás de um recipiente a alta pressão, de volume conhecido, para outro de volume também conhecido, contendo o adsorvente limpo a temperatura constante. A quantidade total de gás admitida no sistema, assim como a quantidade remanescente na fase gasosa, no equilíbrio de adsorção, são determinadas através da medição de P, V e T, usando uma equação de gases reais. A quantidade adsorvida é calculada através de um balanço mássico à fase gasosa antes e depois da adsorção (Belmabkhout et al., 2004).

Este método é considerado como vantajoso, fácil de aplicar e relativamente barato. Contudo apresenta uma grande desvantagem devida a impermeabilidade

1. INTRODUÇÃO

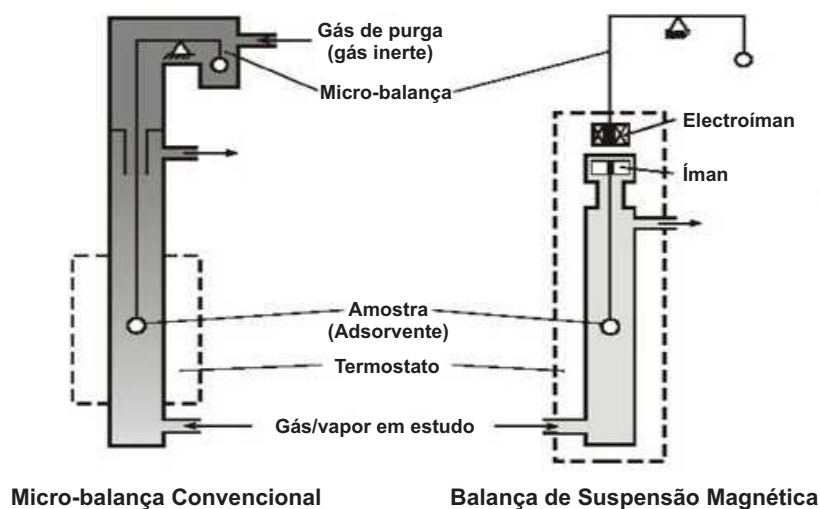


Figura 1.2: Comparação entre um sistema gravimétrico convencional (esquerda) e um usando uma balança magnética (direita)

dos gases e consequentes erros inerentes à determinação indirecta das quantidades adsorvidas, o que torna o método gravimétrico mais vantajoso, no qual a quantidade adsorvida é determinada de forma directa (Belmabkhout et al., 2004). Esta é uma técnica muito conhecida e aplicada por ser bastante exacta, reproduzível e com melhores resultados que por métodos volumétricos. Contudo existe uma limitação da pressão a ser aplicada quando a micro-balança se encontra dentro da câmara de ensaio. Estas desvantagens podem ser eliminadas com a adopção de um sistema que tenha a balança separada fisicamente da amostra em estudo (Dreisbach and Lösch, 2000). Na figura 1.2 encontram-se representadas as diferenças entre um método convencional e um método com balança magnética, que no nosso caso em particular é o utilizado.

A unidade principal deste método é uma balança de suspensão magnética, a qual é constituída por uma unidade de medida (Micro-balança) conectada a um electroímã que faz a ligação electromagnética entre a unidade de medida e a câmara de ensaio (figura 1.3). Por sua vez a câmara de ensaio é constituída por um íman permanente, um sistema de engate do cesto de amostra permitindo que o cesto fique suspenso e não preso ao íman permanente, e um cesto onde é inserida a amostra em estudo. Existem duas posições de medida, como ilustrado na figura 1.3, um "zero point" que consiste na suspensão apenas do íman permanente sem levantar o cesto de amostra, esta posição vai permitir assumir um ponto de referencia do "zero" do ensaio, permitindo posteriormente ter em conta o desvio

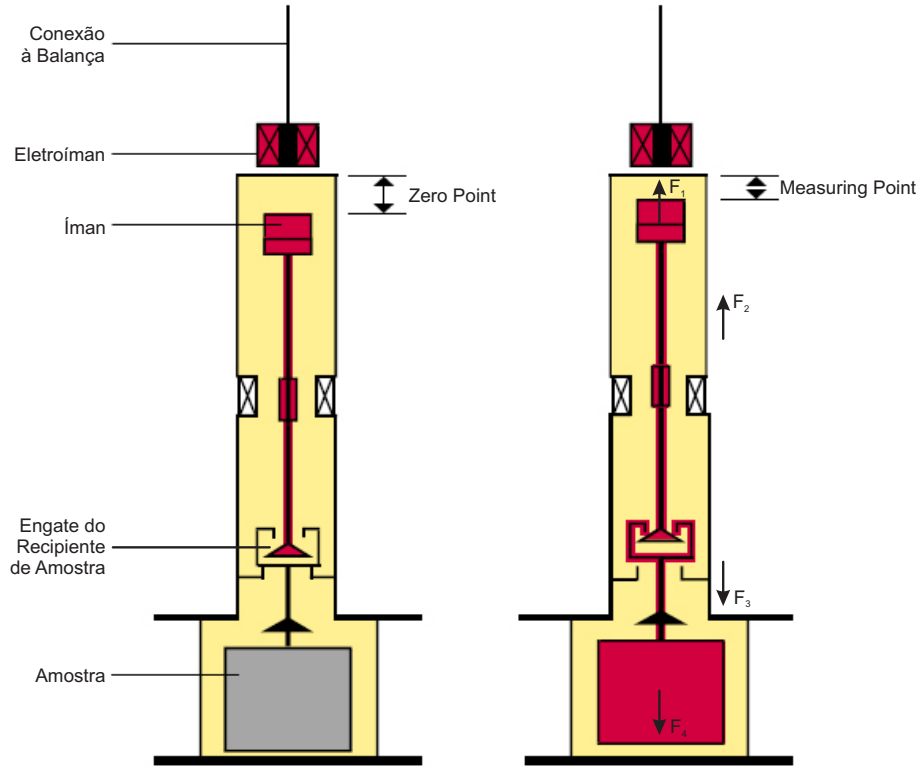


Figura 1.3: Representação dos dois pontos de medida da balança Magnética.

a esse ponto para cálculo da massa adsorvida pela amostra. Por último existe um "measuring point" que corresponde ao levantamento do cesto para o ponto de medida, retirando-se assim o peso da amostra (RUBOTHERM, a).

Este sistema é afectado por diversas forças, o balanço a essas forças dá-nos uma equação que determina a quantidade que é adsorvida pela amostra. O balanço de forças, como ilustrado pelas setas F_1 , F_2 , F_3 e F_4 da figura 1.3, engloba (RUBOTHERM, a):

1. Sinal obtido pela Micro-Balança:

$$F_1 = w \cdot g = [(w_h + w_s + w_a) - (v_h + v_s + v_a) \rho_g] g \quad (1.5)$$

2. Força ascendente, resultado do volume da amostra se alterar durante a adsorção:

$$F_2 = (v_h + v_s + v_a) \rho_g \cdot g \quad (1.6)$$

1. INTRODUÇÃO

3. Força resultante da adsorção do gás por parte da amostra:

$$F_3 = w_a \cdot g \quad (1.7)$$

4. Força gravítica que afecta o sistema:

$$F_4 = (w_h + w_s) g \quad (1.8)$$

Com w como a massa lida pela balança; g a aceleração da gravidade; w_h e v_h são a massa e volume do cesto; w_s e v_s a massa e volume da amostra; w_a e v_a a massa e volume do gás adsorvido; e ρ_g a densidade do gás na câmara da balança a temperatura e pressão de equilíbrio. Através do somatório de todas as forças inerentes ao sistema, o peso (w) obtido pela balança, é dado por (Esteves et al., 2008):

$$w = w_h \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_h} \right) + w_s \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_s} + q_{ex} \right) \quad (1.9)$$

Em que ρ_h é a densidade do cesto; ρ_s a densidade da amostra; e, q_{ex} a quantidade adsorvida em excesso, ou seja, a quantidade que fica retida nos poros da amostra mas não é adsorvida por ela (Esteves et al., 2008):

$$q_{ex} = q \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \quad (1.10)$$

Com ρ_a como a densidade da fase adsorvida. Para a determinação da massa do cesto vazio e respectiva densidade são realizadas experiências de "branco" medindo a perda linear de peso aparente em função da densidade do gás, dada por (Esteves et al., 2008):

$$w = w_h - \frac{w_h}{\rho_h} \rho_g \quad (1.11)$$

Ensaio de adsorção, usando um gás não adsorvente e assumindo que este penetra em todos os poros da amostra sem ser adsorvido, permitem determinar a massa da amostra assim como a sua densidade (Esteves et al., 2008):

$$w - w_h - \frac{w_h}{\rho_h} \rho_g = w_s - \frac{w_s}{\rho_s} \rho_g \quad (1.12)$$

Existem muitas variáveis a controlar em cada ensaio de adsorção para determinação de uma isotérmica, logo é extremamente importante um óptimo controlo e

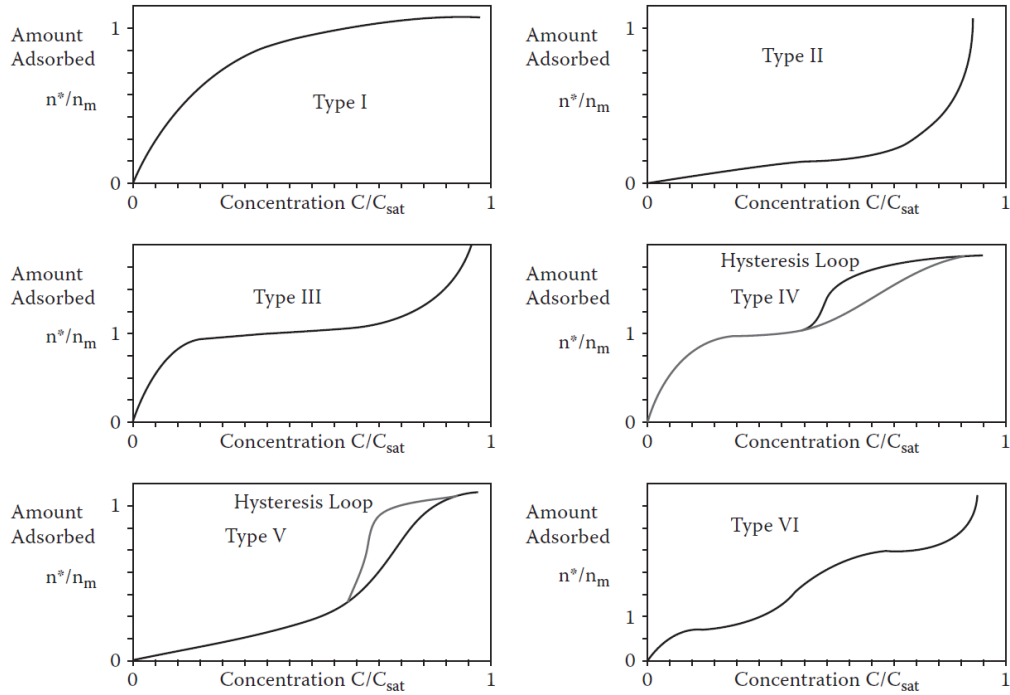


Figura 1.4: Classificação de Isotérmicas (Brunauer et al., 1940)

monitorização dessas variáveis, de forma a serem eliminados possíveis erros experimentais. Assim torna-se muito vantajoso o desenvolvimento de um novo interface de monitorização e controlo que permita um total controlo deste equipamento e sincronize-o com o resto da instalação, tornando a aquisição e o tratamento de dados mais eficazes.

As isotérmicas de adsorção são classificadas do tipo I-VI. Na figura 1.4 encontram-se representadas os seis tipos de isotérmicas.

As de tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que é visível a partir de pressões relativamente baixas, que corresponde ao mecanismo de adsorção em microporos. Assim o patamar corresponde ao seu enchimento completo e a partir da altura do patamar é possível determinar o volume de microporos.

Nas de Tipo IV e V existe também um patamar, mas este é definido para pressões relativamente altas, o que indica a ocorrência de condensação capilar. O patamar irá corresponder ao enchimento de todos os poros em fase líquida.

Por ultimo, as do Tipo II e III são indicadoras de adsorção em multi-camadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos ou macroporosos. Ou então em materiais de geometria específica, que a condensação so ocorre à pressão de saturação (Figueiredo and Ribeiro, 2007).

1.2.2 Pressure Swing Adsorption

Como em todos os processos de separação por adsorção é necessário existir uma selectividade de um determinado adsorvente em relação a um determinado componente ou família de componentes de uma mistura. Esta selectividade poderá depender de uma diferença no equilíbrio de adsorção ou numa diferença entre taxas de adsorção (selectividade cinética). Todos os processos de separação por adsorção englobam sempre dois passos principais, a adsorção, em que os compostos com maior afinidade são adsorvidos da corrente de alimentação e a regeneração/dessorção, durante a qual essas espécies são retiradas do adsorvente, regenerando-o para uso no ciclo seguinte (Ruthven et al., 1994).

A característica principal de um processo de PSA é o facto de, durante o processo de regeneração, a espécie mais fortemente adsorvida ser removida por redução da pressão, funcionando em condições aproximadamente isotérmicas. Tornando-o vantajoso em relação a outros processos de adsorção, nomeadamente em relação à *Thermal Swing Adsorption*, pelo facto de a pressão poder ser alterada muito mais rapidamente do que a temperatura, tornando cada ciclo muito mais rápido (Ruthven et al., 1994).

Na figura 1.5 encontra-se representado um ciclo básico de PSA com duas colunas, cada ciclo pode ser definido pela classificação de Skarstrom (1960), com 4 passos elementares:

1. Pressurização.
2. Adsorção a alta pressão.
3. Despressurização ou "blowdown" em contracorrente.
4. Dessorção a baixa pressão em contracorrente.

Alternando cada passo elementar pelas 2 colunas é possível manter uma produção contínua de produto. Assim, por exemplo, quando a coluna 1 se encontra em pressurização, a coluna 2 forçosamente encontrar-se-a no passo de despressurização, acontecendo o mesmo para os passos de adsorção e dessorção.

Para se perceber um ciclo de PSA é necessário saber o comportamento dos perfis de concentração durante cada passo do ciclo (Ruthven et al., 1994). Por isso torna-se necessário a existência de um método dinâmico para determinar as composições à saída para cada fase do ciclo. Através de um controlo activo

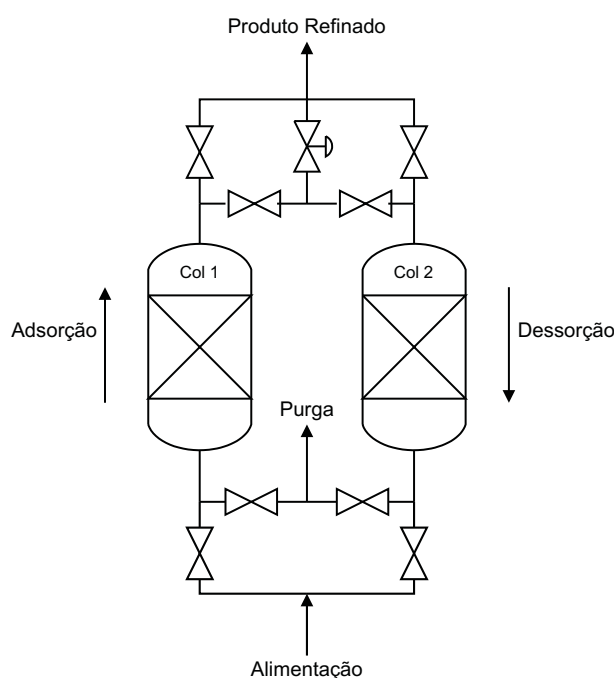


Figura 1.5: Esquema básico de um ciclo de PSA com duas colunas.

das composições de saída, combinado com uma monitorização eficaz da pressão e temperatura do sistema, é possível uma optimização dos tempos de cada passo elementar de um ciclo.

1.3 Espectrómetros de Massas

A análise de massas dos iões na fase gasosa é baseada nas interacções com campos eléctricos e magnéticos. Originalmente o principal componente destes aparelhos era um sector magnético que separava os iões em função da sua razão m/z (massa para carga).

O uso fácil deste tipo de equipamento, a facilidade de comunicação com sistemas de aquisição de dados e, acima de tudo, o baixo custo são factores que tornam o uso deste tipo de equipamentos muito popular em múltiplas e variadas aplicações (Lavagnini et al., 2006).

1.3.1 Analisador de Quatro Pólos

Considerando a injeção de um ião de uma fonte de iões num campo de quatro pólos gerado por quatro hastes hiperbólicas, como o representado na figura 1.6.

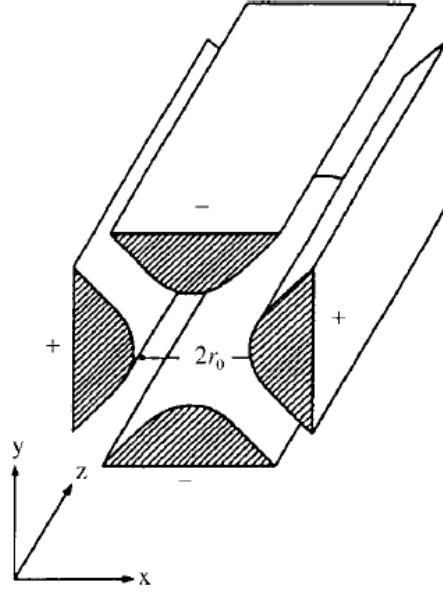


Figura 1.6: Filtro de massa de quatro pólos

Aplicando um potencial as hastes do tipo $U \pm V \cos \omega t$, onde U é a corrente directa potencial e o termo $V \cos \omega t$ é o potencial RF¹. Todos os iões que entrem neste sistema vão oscilar segundo as direcções x e y por acção do campo. Na figura 1.6 encontra-se representado o filtro de quatro pólos.

Tendo em consideração os parâmetros que afectam o movimento no filtro que são o valor de m/z dos iões; U , V , ω e r_0 . Se definirmos duas quantidades, a e b , tendo em conta estes parâmetros temos:

$$a = \frac{4zU}{mr_0^2\omega^2} \quad (1.13)$$

$$b = \frac{2zV}{mr_0^2\omega^2} \quad (1.14)$$

Assim é possível representar um "diagrama de estabilidade" para o instrumento, definindo assim quais os valores de a e b nos quais os iões seguem trajectórias estáveis, no espaço entre-hastes. Essas trajectórias iram definir quais os iões que apresentam o m/z pretendido, caso contrario irão chocar com as hastes do filtro, sendo assim neutralizados (Lavagnini et al., 2006).

¹Radio Frequência, gama de frequência do espectro electromagnético, acima da gama de frequências de áudio e abaixo da gama infravermelha.

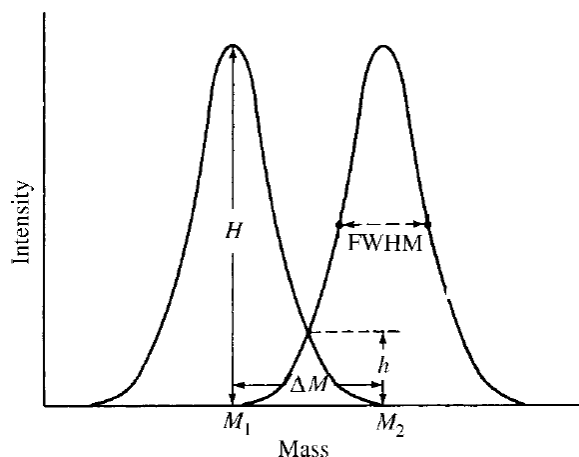


Figura 1.7: Representação da resolução determinada entre duas massas.

Os iões que passem o filtro de quatro pólos serão focados novamente e enviados para o detector de *Faraday*, trata-se de uma estrutura fechada, excepto numa pequena abertura que possibilita a entrada de iões. Ao chocarem com o detector é criada uma corrente que é enviada para um pre-amplificador o qual transmite os dados para um sistema de tratamento dos mesmos (AMETEK, 2001).

1.3.2 Resolução

A principal característica de um MS é a sua resolução, pois ela define a capacidade de separação de dois iões vizinhos. A resolução, R , necessária para que tal aconteça é definida por:

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (1.15)$$

Por exemplo, se quisermos separar o N_2^+ (massa exacta=28,006158) do CO^+ (massa exacta=27.994915) a resolução necessária será:

$$R = \frac{28}{0.011241} = 2490 \quad (1.16)$$

Do ponto de vista teórico, os parâmetros de resolução, encontram-se representados na figura 1.7. Aqui é tido em conta que o importante é o vale existente entre dois picos consecutivos, que geralmente é assumido cerca de 10% (Lavagnini et al., 2006).

Se a forma dos picos for aproximadamente gaussiana, a resolução pode ser obtida por um único pico. De facto, como exemplificado na figura 1.7, a diferença

1. INTRODUÇÃO

de Massas, ΔM , é igual à largura do pico a 5% da sua altura. sendo esta altura, de acordo com a definição gaussiana, aproximadamente duas vezes a largura do pico a meia altura. Consequentemente, através desta aproximação, é possível estimar a resolução pela análise de um único pico, sem ter de introduzir duas espécies isobáricas de diferentes massas.

No nosso caso específico, para um filtro de massas de quatro pólos, as condições de operação são mantidas de forma a manter ΔM constante para toda a amplitude de massas. Portanto a resolução, por exemplo, será de 1000 a um m/z de 1000 e 100 a um m/z de 100 (Lavagnini et al., 2006).

1.4 Construção de Interfaces

O design de interfaces baseia-se essencialmente em tentativa e erro. O interface é construído com base na intuição de quem os constrói e na compreensão do utilizador. Caso o interface não seja satisfatório ele deve ser reconstruído até ser adequado aos seus propósitos (Lauesen, 2005).

1.4.1 Considerações

Na construção de um novo interface tem que existir sempre uma noção muito clara das capacidades do utilizador. Deve existir também uma boa divisão de tarefas entre o computador e o utilizador, ou seja, o computador deve fazer aquilo que melhor sabe, assim como o utilizador. Para isso existe um conjunto de regras que nos ajudam a construir um interface mais simples para o utilizador, mantendo o seu grau de complexidade. As regras para a atribuição de funções são (Brown, 1988):

1. Reduzir o número de comandos, códigos, etc, memorizados pelo utilizador. Por exemplo, preferir uma caixa de selecção de opções a uma em que se tenha que as escrever.
2. Reduzir a manipulação mental dos dados. Apresentar mensagens, dados, etc na forma mais simples.
3. Reduzir ao máximo a inserção de dados por parte do utilizador. Se a informação estiver disponível ao sistema ou o design pode-a tornar disponível, evitar que o utilizador a tenha que inserir manualmente. Preferir selecção a inserção de dados.

4. Fornecer ajudas (checklists, sumários e diagnósticos de problemas) de forma a reduzir a quantidade de processamento mental na execução de procedimentos complexos.
5. Usar algoritmos computacionais para pre-processar dados complexos ou de multi-fonte e apresentar uma visão integrada das suas relações ou padrões complexos segundo várias variáveis.

Existe também a necessidade, por parte do utilizador, de criar modelos mentais do sistema operativo, ou seja, uma representação cognitiva ou concepção de um mecanismo interno (mental) do sistema. Tem como princípios inerentes: a consistência; analogias físicas; expectativas do utilizador(Brown, 1988).

Consistência: Fundamental definir um conjunto consistente de convenções, de forma a que o modelo mental do utilizador seja sempre válido.

Analogias físicas: Usado frequentemente pelo utilizador para construir um modelo mental. Assim o interface deve ser desenvolvido de forma a explorar essa tendência e desenvolver um sistema que seja percebido como natural, lógico e de fácil percepção.

Expectativas do utilizador: Deve ser explorado as expectativas comuns de cada utilizador para minimizar a necessidade de aprendizagem de uma não familiar.

O interface deve ser desenhado para qualquer tipo de utilizador, ou seja, deve conter as necessidades dos utilizadores novatos, intermédios e experts. Os utilizadores experts devem poder usar atalhos ou desviar-se dos menus, também deve ser possível, ao utilizador, definir uma complexa sequência de acções na forma de um comando ou macro. Todos os menus devem estar disponíveis para qualquer utilizador , assim como atalhos ou botões de iniciação rápida. É necessário não esquecer que, em sistemas complexos, só existe um reduzido número de utilizadores "expert", a maioria torna-se com o passar do tempo, nas funções que mais utiliza frequentemente(Brown, 1988).

Considera-se que a chave para proporcionar uma facilidade de uso e aprendizagem apropriada, passa por fornecer múltiplos caminhos ao utilizador. Existem várias técnicas, entre elas temos(Brown, 1988):

- Passar por cima de menus de forma a permitir que o utilizador aceda a determinada função ou janela de opções através de um comando ou atalho.

1. INTRODUÇÃO

- Técnicas de empilhamento ou "type-ahead", permitem ao utilizador definir os inputs apropriados, para uma série de menus ou transacções, numa entrada apenas.
- Macros definidas pelo utilizador permite que sejam gravadas sequências de comandos ou acções, para serem acedidas mais tarde através de um código, uma tecla ou um atalho.

1.4.2 Programação em *LabVIEW*

LabVIEW, que significa *Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench*, é uma linguagem de programação gráfica que teve a sua primeira aparição em 1986, lançado pela empresa *National Instruments* (Elliott et al., 2007). Através dele são criadas aplicações denominadas de VIs (virtual instruments), a sua aparência e funcionamento imita aparelhos físicos, tais como, osciloscópios e multímetros. Contém uma vasta gama de ferramentas para aquisição, análise, representação e armazenamento de dados (Shiralkar, 2007).

Existem três principais componentes, o painel principal (front panel), o diagrama de blocos e o painel de icons e conectores. No painel frontal é construído o nosso interface com o utilizador, aqui são adicionados controlos, indicadores, gráficos, LED's e outros elementos. Após a construção do interface é usado o diagrama de blocos para adicionar o código que irá controlar os elementos presentes no interface. Quanto ao painel de icons e conectores ele é usado para definir as variáveis de entrada e saída da aplicação (Shiralkar, 2007). Na figura 1.8 encontra-se representado um exemplo de um gradiente de cor simples, assim como as diferenças entre o painel frontal e o diagrama de blocos.

Contrariamente as outras linguagens de programação, o LabVIEW compila o código a medida que é criado proporcionando sintáctica e feedback imediato, reduzindo o tempo de programação. O código é escrito de forma simples, através do arrastar e largar de funções ou VIs da janela de funções para o diagrama de blocos, conectando-os entre si através de linhas. O LabVIEW pode ser usado para comunicar com diversos hardwares de aquisição, visualização e de controlo de movimento, assim como ligações do tipo GPIB, PXI, VXI, RS-232, RS-484, entre outras (Elliott et al., 2007).

Esta linguagem apresenta vantagens significativas no que diz respeito ao tempo de programação, tempo de resolução de erros nas aplicações desenvolvidos, entre

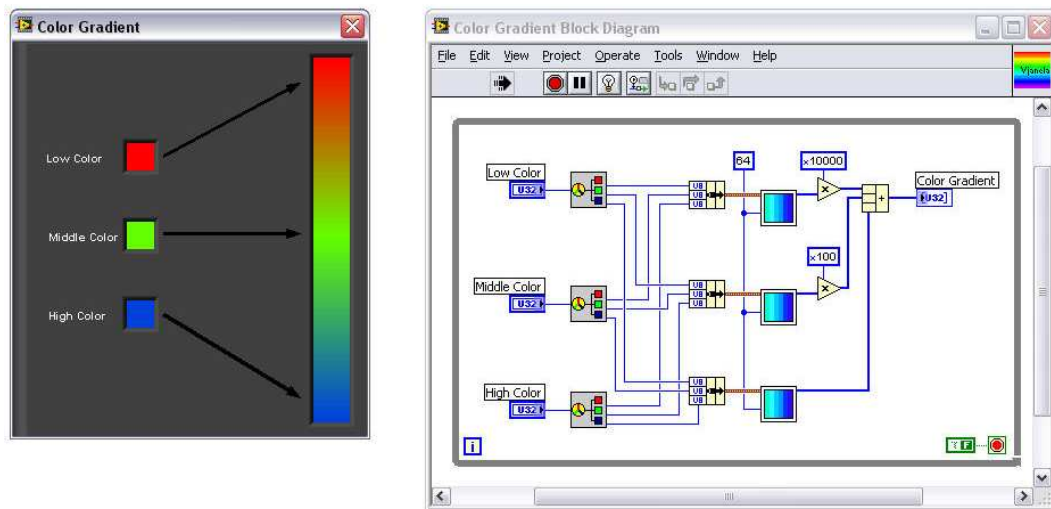


Figura 1.8: Exemplo de um gradiente de cor desenvolvido através do LabVIEW; esquerda: painel frontal; direita: diagrama de blocos.

outras (Whitley et al., 2006). Baroth and Hartsough (1995) realizaram um estudo que comparou o progresso de duas equipas em paralelo, uma usando LabVIEW e outra usando a linguagem de programação textual C. Foi atribuída a ambas a tarefa de desenvolver o mesmo sistema durante um período de tempo de três meses. No fim do tempo permitido verificou-se que a equipa que usou a linguagem em C não tinha cumprido os objectivos definidos, enquanto a equipa que usou LabVIEW tinha conseguido mais do que o definido inicialmente. Baroth and Hartsough concluíram que o LabVIEW é de fácil aprendizagem por cientistas e engenheiros que estão familiarizados com notações de diagramas de conexão.

Whitley and Blackwell (2001), via *World Wide Web*, realizaram um inquérito à escala mundial que resultou em 227 respostas. O questionário foi construído de forma a permitir algumas distinções entre vários aspectos do LabVIEW. Avaliando a classificação obtida pelo programa concluí-se que os inquiridos acharam-no uma ferramenta bastante eficiente e que uma razoável percentagem de inquiridos achou a linguagem como útil no contexto da programação no "mundo real".

Dado todas as vantagens apresentadas, foi optado por usar esta linguagem de programação no desenvolvimento das interfaces para controlo e monitorização dos instrumentos em questão.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1 Instalação de PSA

A instalação de PSA é constituída por vários componentes, como se pode observar na figura 2.1.

Existem 3 sondas de temperatura de platina acopladas a controladores digitais e resistências eléctricas enroladas à volta de toda a instalação para um eficiente controlo da temperatura. Vários fornecedores de energia, placas de aquisição e controlo asseguram a operacionalidade de todos os aparelhos. A composição de saída é analisada por espectroscopia de massas usando um Dycor ProLine Spectrometer.

O sistema de controlo e aquisição de dados é o software já desenvolvido anteriormente, o BioCTR, complementado com o novo sistema de aquisição do MS. Existem vários canais de aquisição que vão corresponder a (Esteves, 2005):

- Três RTD's para aquisição de temperatura ao longo da coluna.
- Três caudalímetros posicionados na entrada do sistema e um outro localizado na saída para auxílio na determinação do caudal de saída da instalação.
- Um regulador de pressão localizado na saída do sistema para controlo da pressão no interior do sistema.
- Transdutor de Pressão (PT Technics)
- Um MS, que transmitirá os sinais das massas seguidas, para monitorização e aquisição da composição de saída.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

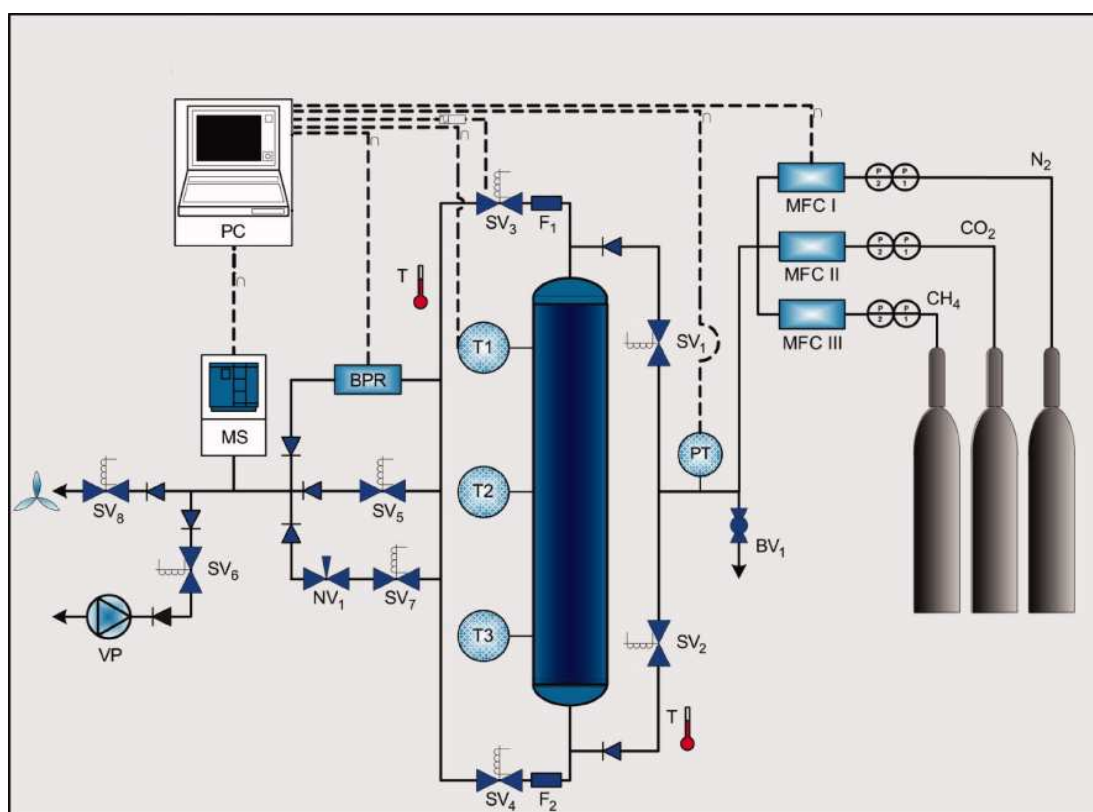


Figura 2.1: Esquematização da instalação de PSA existente (Esteves, 2005).

A preparação da instalação para qualquer tipo de ensaio na coluna de PSA tem que seguir os seguintes passos (Esteves, 2005):

- Aumento progressivo da temperatura na coluna até cerca de 70-80 °C.
- Desgaseificação do adsorvente a temperatura elevada, com ou sem caudal de hélio (30-50 ml/min), durante várias horas.
- Estabilização electrónica dos instrumentos durante 30 minutos aproximadamente
- Preparação do MS. Aquecer o sistema durante 1 hora aproximadamente. Desgaseificação da câmara, através do modo "degas", durante 10 minutos. Realização de uma autocalibração com ar, seguindo as massas 18 e 28 e confirmar a calibração para outras massas presentes no ar (14, 32, 40 e 44). Configuração do sistema em estudo, através da janela *SYSTEM* (secção 3.4.2). **Nota:** Nunca fechar ou abrir a válvula da câmara do MS com o filamento ligado.

Com a instalação preparada é necessário proceder a uma calibração para o sistema em estudo, como se trata de uma calibração a um ponto é necessária uma enorme precisão entre o valor lido pelos caudalímetros e o obtido pelo MS, logo só deve ser considerado um bom ajuste se o desvio for inferior a 1%. Os passos principais desta operação são os seguintes:

- Configurar o sistema para "bypass", ou seja, passar directamente da alimentação para o MS.
- Regulação dos caudalímetros para a composição desejada.
- Após estabilização do gráfico de calibração, actualizar o parâmetro de calibração para correcção das concentrações.
- Verificar se as composições obtidas pelos caudalímetros são aproximadamente iguais as obtidas pelo MS (desvio inferior a 1%)
- Testar para outras duas composições e verificar se a composição de entrada se mantém aproximadamente igual à determinada pelo MS (desvio inferior a 1%). Caso o desvio seja superior a 1% repetir de novo a calibração até que o ajuste do parâmetro seja o mais exacto possível.

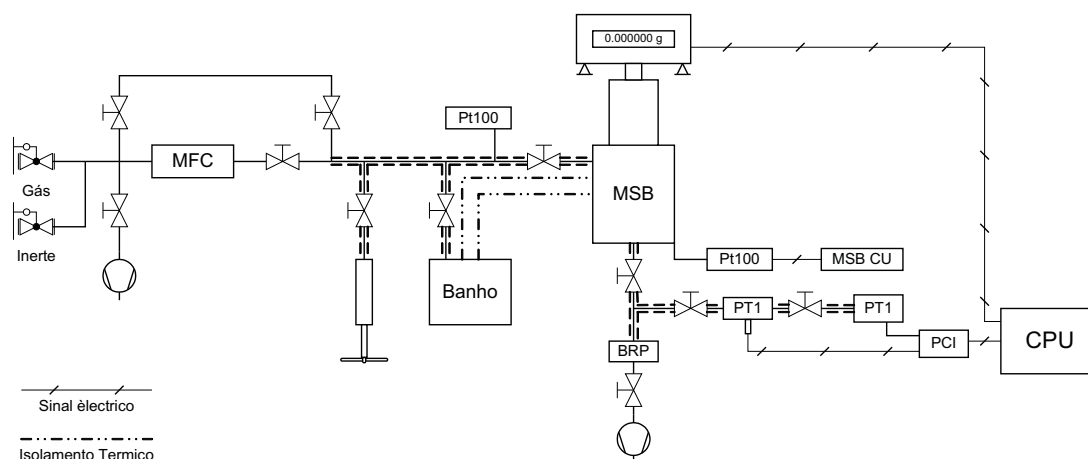


Figura 2.2: Esquematização do sistema usado para determinação de isotérmicas (Esteves, 2005)

Após a calibração do sistema em estudo, configurar o sistema para o ensaio pretendido, através da janela de configuração do BioCTR. Regular caudalímetros para composição desejada, ligar aquisição de dados e fazer correr o ensaio pretendido.

2.2 Sistema para Determinação de Isotérmicas de Adsorção

O ensaio teve lugar na instalação já existente e encontra-se esquematizado na figura 2.2. O gás a analisar entra na câmara selada do MSB e a pressão é registada através de sensores de alta precisão. A temperatura é também registada tanto na câmara do MSB assim como em todo sistema, através de sensores. Adicionado ao sistema existe ainda banhos de óleo de silicone, uma bomba de vácuo e diversas válvulas.

A instalação é constituída por quatro unidades principais:

- Alimentação ao sistema
- Balança Gravimétrica
- Unidade Controlo e Monitorização da Pressão
- Controlo e Monitorização da Temperatura

O sistema foi construído para temperaturas até 160 °C e pressões desde o alto vácuo até 200 bar, embora o MSB esteja limitado a 100 °C e 150 bar (Esteves, 2005).

A isotérmica de adsorção do Metano foi determinada pelo seguinte procedimento experimental (Esteves, 2005):

- Pré-tratamento da amostra no MSB, desgaseificação sobre vácuo a 90°C durante 4-5 horas
- Pressurização isotérmica da câmara do MSB, contendo a amostra, com o gás puro até a pressão desejada.
- Aquisição online da pressão, temperatura e peso da amostra até que se chegue a um equilíbrio termodinâmico. Este equilíbrio é assumido quando a variação da massa em relação ao tempo é aproximadamente igual a zero. Neste ponto o ganho no peso da amostra é calculado e a quantidade de adsorvato é determinada. Também são retirados os dados da temperatura e pressão.
- Faz-se aumentar a pressão até uma nova condição de equilíbrio e é repetido o procedimento anterior.
- Este procedimento é repetido até que se obtenha toda a isotérmica de adsorção para a amostra.

2.3 Caracterização dos Adsorventes Utilizados

Neste trabalho foram usados dois adsorventes distintos, na coluna de adsorção da instalação de PSA foi utilizado um carvão activado, denominado de ANGWARD 5. Trata-se de um carvão de alta actividade (109% CTC), com boa capacidade de empacotamento, contém uma boa capacidade de saturação em Butano (16.01 g/100 cm³) e apresenta uma área de BET de 1342 m²/g.

Na instalação de determinação de isotérmicas de adsorção foi utilizado um adsorvente à base de alumínio e teraftalato. Este adsorvente é um MOF ("Metal-Organic Framework") denominado de MIL-53. Apresenta uma área de BET entre 1100-1500 m²/g e pode ser usado até temperaturas da ordem dos 500 °C.

Na tabela 2.1 encontra-se uma descrição mais pormenorizada destes dois adsorventes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 2.1: Características dos adsorventes utilizados: ANGWARD 5 e MIL-53.

Características	ANGWARD 5	MIL-53
Tamanho médio de partículas	2 mm (pellets)	31.55 μm
Densidade do leito (g/cm^3)	0.40	0.40
Adsorção CTC (%)	109	-
Área de BET (m^2/g)	1342*	1100
Volume total de poros (cm^3/g)	0.850*	0.500
Volume de microporos (cm^3/g)	0.777*	0.230
Vol. microporos estreitos (cm^3/g)	0.367*	-
Vol. microporos largos (cm^3/g)	0.410*	-

* dados obtidos através de porosimetria de Azoto a 77 K

2.4 Software Usado na Programação e Desenvolvimento dos Interfaces

Os Interfaces foram desenhados em ambiente Windows XP 32 bits, utilizando o software *National Instruments, LabVIEWTM 8.5.1, Professional Development System*. Na comunicação foi usada a package de drivers Ni-DAQmx 8.7, da *National Instruments*.

Capítulo 3

Desenvolvimento da Interface de Monitorização e Controlo do MS

Apesar de já existir um software de controlo e monitorização para o MS, este não pode interagir com o software desenvolvido para controlo e monitorização da instalação de PSA, o BioCTR. Assim desenvolveu-se um novo módulo a ser adicionado a esse software, de forma a completar o controlo e monitorização de todo o sistema.

Este módulo permite a aquisição de 2 ou 3 composições da corrente gasosa de saída do PSA, consoante a mistura em estudo ser binária ou ternária e para além disso, permite um total controlo sobre o MS, podendo ser acedidas por este módulo funcionalidades adicionais, necessárias aos estudos realizados na instalação de PSA, nomeadamente, a obtenção de espectros, auto-calibração dos sinais do MS e limpeza do filamento.

3.1 Protocolo de Comunicação

A Comunicação com o MS segue uma ligação física em série, do tipo *rs-232* e utiliza um protocolo de comunicação com base em instruções. Cada instrução segue uma linha própria de comandos associadas a um conjunto de respostas dadas pelo MS.

Os comandos são escritos na forma `>AAFFddddCC[CR]`, ao qual o MS irá responder, caso o comando seja válido e recebido, na forma `A[CR]`, ou `AddddCC[CR]` se existirem dados a serem transmitidos. Caso o comando não seja reconhecido ou exista algum tipo de erro na comunicação, aquisição, etc.,

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

obtém-se uma resposta do tipo $NEE/CR/$. Os caracteres apresentados anteriormente têm o seguinte significado (AMETEK, 2001):

- $>$ é o início do comando.
- AA é o endereço do MS na forma de 2 caracteres decimais ASCII.
- FF é a função pretendida na forma de 2 caracteres hexadecimais ASCII.
- $dddd$ é os dados transmitidos, caso existam, até 240 caracteres ASCII.
- CC é o checksum na forma de 2 caracteres hexadecimais ASCII.
- A significa que o comando é válido e que foi recebido.
- N significa que o comando não era válido ou que existiu algum tipo de erro.
- EE é o código do erro.
- $[CR]$ é o "Control Return", caracter de terminação, significa fim de mensagem.

Todos os comandos, assim como os códigos de erro encontram-se descritos no capítulo 4 do manual do utilizador do MS, (AMETEK, 2001).

Para que qualquer comando enviado seja reconhecido pelo MS, é necessário enviar um código de dois caracteres no fim do comando, o qual damos o nome de "checksum". Este código não é mais que a soma dos caracteres, em hexadecimal, da função e dos dados enviados pelo comando (AMETEK, 2001). Funciona como uma verificação do comando e dos dados transmitidos, caso não seja calculado correctamente o MS não reconhece o comando como válido.

Como exemplo, para fazer login no endereço F0, precisaremos do comando $>F000L$, em que 00 é a função pretendida e L é a data enviada. Assim, depois de converter cada caracter para hexadecimal, o checksum será igual a:

$$30 + 30 + 4C = AC$$

Depois do checksum calculado, o comando válido a ser enviado é $>F000LAC/CR/$. Caso o checksum não fosse o correcto o MS enviaria a resposta $N02/CR/$, que significaria que o checksum enviado não corresponde ao calculado pelo MS.

Criou-se uma pequena rotina que calcula o checksum de forma automática e finalize o comando de modo a poder ser enviado para o MS. Existe a necessidade

Tabela 3.1: Parâmetros de configuração da ligação em série

Parâmetro	Configuração
Largura de Banda	19200
Data Bit	8
Paridade	Nenhuma
Stop Bit	1.0
Caracter de Terminação	[CR]

de ter uma rotina própria porque vão existir comandos em que os dados a serem transmitidos são variáveis (exemplo: comandos que transmitem parâmetros do MS) e consequentemente o valor do checksum não ser fixo.

3.1.1 Rotina de Comunicação

Foi desenvolvida uma rotina de comunicação constituída por três fases (configuração, comando e resposta), para isso foram utilizadas três sub-rotinas existentes no LabVIEW, próprias para ligações em série. Esta rotina foi construída de modo a não perder informação na comunicação com o MS e tem a seguinte sequência lógica:

Configuração → Comando → Resposta

Na sub-rotina usada na configuração da porta é necessário definir um conjunto de parâmetros de comunicação da ligação em série, esses parâmetros e respectivas configurações encontram-se representados na tabela 3.1. Através desta sub-rotina é também possível definir o caracter em que cada resposta termina (caracter de terminação), ou seja, através desta opção a sub-rotina só irá ler a resposta quando ela conter esse caracter.

As duas outras sub-rotinas são usadas, uma para o envio do comando e outra para obtenção da resposta. Na usada para o envio do comando é definida qual a porta onde se encontra ligado o MS e o comando a ser enviado, tornando muito simples o modo de operação. Na de obtenção da resposta, para além de ser necessário definir novamente a porta, é também necessário definir o número de caracteres a ler na porta. Sabendo que as maiores respostas serão dadas na forma *AddddCC[CR]* e que os dados transmitidos (dddd) apresentam no máximo 240 caracteres ASCII, definiu-se que os caracteres a ler na porta seriam sempre 244 que corresponde ao somatório de caracteres da maior resposta possível, garantindo assim a obtenção de respostas completas.

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

Inicialmente não era utilizada a opção do carácter de terminação, nem a predefinição de 244 caracteres a serem lidos. A rotina tinha um tempo de espera entre o envio do comando e a obtenção da resposta e antes de ser lida a resposta, eram lidos quantos bits se encontravam na porta, utilizando esse numero como o numero de bits a serem lidos, o que não garantia a obtenção de respostas completas. Se o tempo de espera fosse demasiado pequeno as respostas eram cortadas, se fosse demasiado grande existiam aglomerados de respostas, ou corria-se o risco de o MS perder algumas respostas. Para além disso, a comunicação não era versátil, existia sempre um tempo fixo que não podia ser optimizado na comunicação.

A rotina de comunicação agora desenvolvida permite obtenção de respostas em cerca de 15 milisegundos, o que torna a comunicação extremamente rápida e eficaz.

3.1.2 Sequência Inicial de Comandos

O MS contém vários modos de aquisição e operação que necessitam de ser configurados inicialmente, sempre que são utilizados, por uma sequência de comandos, ou seja, antes de começar a operar, o MS necessita de receber uma lista de comandos que vai definir todos os parâmetros e opções dessa operação.

Na tabela 3.2 encontra-se definida uma sequência de comandos, descrição e sua resposta, que neste caso, é a sequência de comandos para iniciar o MS e ficar a espera de novas instruções.

Esta sequência de comandos está dividida em oito grupos, cada grupo tem uma função específica e pode variar ligeiramente consoante o pretendido. No primeiro grupo, o MS é reiniciado, pedido informações sobre os seus componentes e firmware instalado. No segundo grupo são definidos os parâmetros internos de calibração do aparelho, que serão abordados na secção 3.3. O grupo seguinte corresponde aos comandos que controlam o filamento. No quarto grupo são definidos os canais e modos de aquisição de dados do MS (secção 3.1.3). O grupo cinco corresponde as opções de scan, em que o ultimo scan é limpo e configurado o intervalo entre scans. No grupo seis é controlado o modo degas, que é utilizado para limpeza do filamento e desgaseificação da câmara de ionização. Por ultimo, no grupo sete são enviadas opções para placas adicionais do MS. O grupo oito corresponde ao modo de espera, que não é mais que o envio do comando `>F00060[CR]` em intervalos de 500 milisegundos.

Tabela 3.2: Sequência de Comandos Iniciais para inicialização do MS.

Grupo	Comando	Resposta	Descrição
1	>F000LAC[CR]	A[CR]	Faz login,
	>F000IA9[CR]	ADycor Dymaxion 1.7151[CR]	reinicia o sistema
	>F01869[CR]	A1 9 0da[CR]	e pede
	>F01B9AC[CR]	A[CR]	informações
	>F00060[CR]	A00 00e0[CR]	
2	>F00C "Parâmetros"CC[CR]	A[CR]	Envia Parâmetros
	>F00C73[CR]	A"Parâmetros"CC[CR]	de Calibração
	>F00D "Parâmetros"CC[CR]	A[CR]	e Ionização
3	>F014196[CR]	A[CR]	Liga ou desliga o filamento
	>F004094[CR]	A[CR]	e envia opções
	>F00E0A5[CR]	A[CR]	de leitura
4	>F006CA9[CR]	A[CR]	Configura o canal ou canais
	>F006 "Parâmetros"CC[CR]	A[CR]	de aquisição de dados
5	>F010CA4[CR]	A[CR]	Limpa ultimo Scan e configura
	>F007097[CR]	A[CR]	o intervalo do proximo
6	>F013094[CR]	A[CR]	Liga ou desliga modo "Degas"
7	>F009099[CR]	A[CR]	Envia configurações
	>F0080 0E8[CR]	A[CR]	opcionais
8	>F00060[CR]	A00 00e0[CR]	
	>F00060[CR]	A00 00e0[CR]	Entra em modo de espera
	>F00060[CR]	A00 00e0[CR]	

3.1.3 Aquisição de Dados

A aquisição de dados é feita através do envio de comandos específicos, para todos os modos de obtenção de dados. Após vários testes verificou-se que, para qualquer modo, a aquisição podia ser generalizada através de um algoritmo próprio de aquisição. Na figura 3.1 encontra-se definido o algoritmo desenvolvido.

Após ser definido o modo de aquisição, pela sequência inicial de comandos (secção 3.1.2), são tidas em conta as respostas do MS, sabendo que cada scan

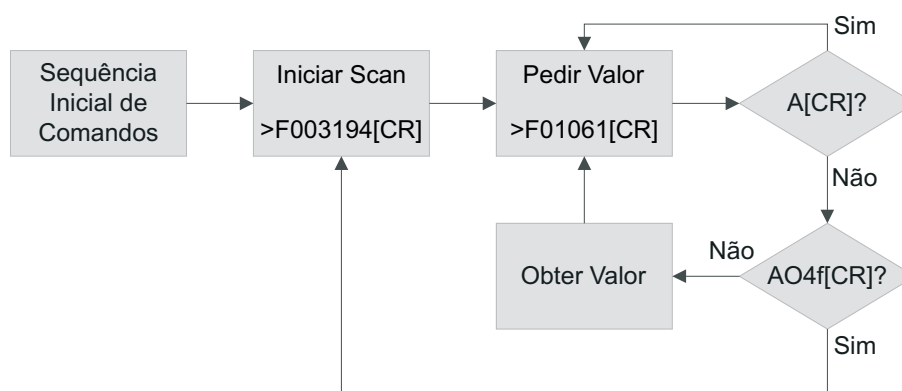


Figura 3.1: Algoritmo para a aquisição de dados

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

tem que ser inicializado pelo comando $>F003194[CR]$, e que os valores para as intensidades são pedidos pelo comando $>F01061[CR]$. O MS responderá $A[CR]$ até ter um valor para a intensidade, chegando ao fim quando se obtém a resposta $AO4f[CR]$. O scan é reiniciado novamente pelo comando $>F003194[CR]$ e repetido todo o algoritmo.

Existem três modos de aquisição de dados, o modo analógico, o de barras e o tabular. Estes três modos diferenciam-se em si pelo tratamento dos dados obtidos, isto é, apesar de funcionarem de forma idêntica, o tratamento dos dados obtidos será diferente caso a caso.

Os modos de aquisição de dados são definidos na sequência inicial de comandos (secção 3.1.2), não sendo possível mudar o modo de aquisição sem parar o scan. Cada modo tem um comando específico do tipo $>F006 \text{ "Parâmetros" } CC[CR]$, em que são definidos todos os parâmetros necessários para cada modo, que são:

- Canal de aquisição, podendo existir até 32 canais (*chan*).
- Modo de aquisição. A, B e T para analógico, barras e tabular respectivamente.
- Massa mais baixa, que no caso do modo ser tabular será a única massa (*low* ou *mass* no modo tabular).
- Massa mais alta (*high*).
- Intervalo de tempo entre pontos (*dwell*).
- Numero de pontos entre massas, existente apenas no modo analógico (*samples*).
- Um factor de ganho do sinal (*gain*).
- Dois factores de compensação do sinal (*offset* e *offset2*).

Para os 3 modos existem factores de ganho e compensação do sinal, estes factores corrigem os sinais medidos, I , em sinais corrigidos, I' , através da equação (AMETEK, 2001):

$$I' = (I + OFFSET) \times GAIN + OFFSET_2 \quad (3.1)$$

Na tabela 3.3 encontra-se representados os comandos tipo e respectivos exemplos para cada modo de aquisição. Como se pode verificar, o modo analógico

Tabela 3.3: Comando tipo e exemplo para os três modos de operação do MS (AMETEK, 2001).

Modo	Comando	Exemplo
Analógico	<code>>F006chan A low high dwell samples [gain] [offset] [offset2] CC[CR]</code>	<code>>F0060 A 1 50 30 6 1 0 097[CR]</code>
Barras	<code>>F006chan B low high dwell [gain] [offset] [offset2] CC[CR]</code>	<code>>F0060 B 1 50 30 1 0 042[CR]</code>
Tabular	<code>>F006chan T mass dwell [gain] [offset] [offset2] CC[CR]</code>	<code>>F0060 T 28 120 1 0 0[CR]</code>

e o modo de barras funcionam por intervalos de massas, ou seja, é obtido um espectro contínuo, que no exemplo vai da massa 1 à massa 50. A única diferença é a definição, no modo analógico, de quantos pontos se pretende entre cada massa, não existindo essa definição no modo de barras, que assim tem apenas uma intensidade para cada massa. No modo tabular temos uma massa única para cada canal, assim é necessário definir as massas que pretendemos com o envio de vários canais cobrindo todas as massas pretendidas, com a limitação de no máximo poder existir 32 canais.

O dados obtidos no modo de barras (figura 3.2-b) são tratados como um espectro discreto, sabendo que a primeira intensidade corresponde à massa mais baixa e a ultima intensidade à mais alta. O tratamento feito no modo analógico (figura 3.2-a) é muito idêntico com a diferença de se ter em conta quantos pontos vão existir entre cada massa e sabendo que o espectro irá começar sempre 0.5 unidades antes da massa mais pequena.

Os dados do modo tabular (figura 3.2-c) são tratados como massas independentes, atribuindo cada valor de intensidade, obtido por cada canal, ao composto correspondente. Sendo este modo o mais indicado para a obtenção de composições a partir dos sinais obtidos pelo MS.

3.2 Parâmetros Internos e Configurações

É necessário definir um conjunto de parâmetros internos de configuração do MS, enviados na sequência inicial de comandos (secção 3.1.2), pelos comandos `>F00C "Parâmetros" CC[CR]` e `>F00D "Parâmetros" CC[CR]`, correspondendo aos comandos de calibração e ionização da cabeça do MS. Na tabela 3.4 encontra-

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

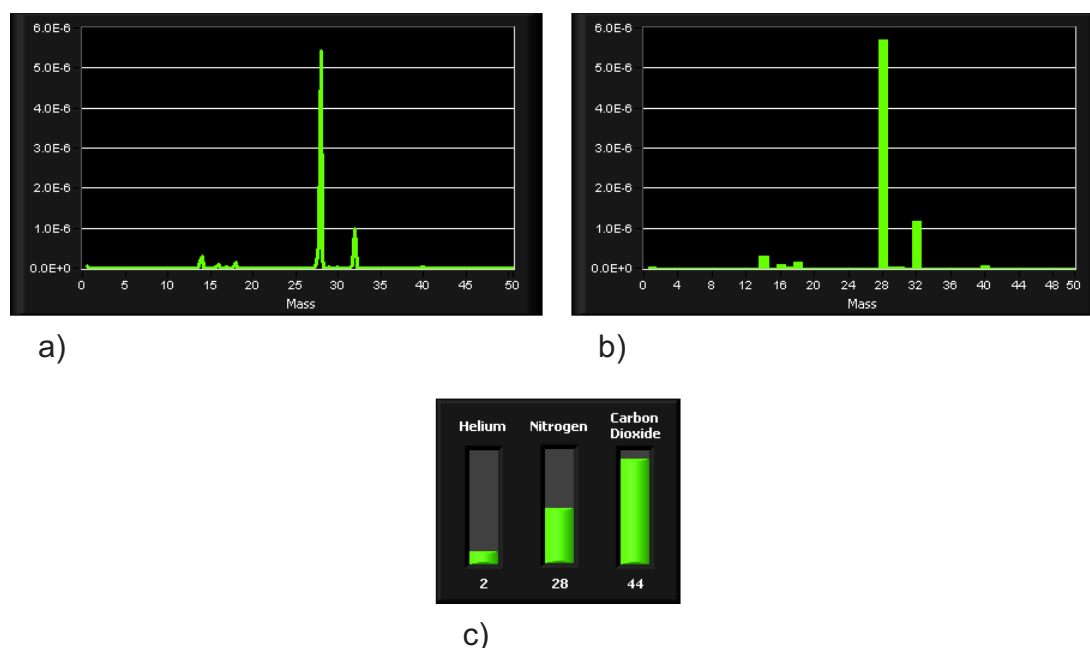


Figura 3.2: Modos de aquisição de dados; a) Analógico; b) Barras; c) Tabular.

se representada a lista de parâmetros de calibração e ionização, como a sua descrição e seus valores padrão.

De forma a evitar que o utilizador não tenha que os inserir cada vez que acede ao programa e também, que seja possível ao programa altera-los de forma automática, tornou-se necessário a criação de uma rotina de gravação destes parâmetros. Para isso foi usado um conjunto de sub-rotinas do LabVIEW próprias para ficheiros de configuração.

Estes ficheiros de configuração são estruturados em secções, muito útil quando existem diversos tipos de parâmetros, para além disso, os valores dos parâmetros são gravados com o nome, o que torna a sua leitura mais fácil. Estes ficheiros são gravados em formato de texto e podem ser acedidos por qualquer editor de texto ASCII. Um ficheiro tipo tem, por exemplo, a seguinte estrutura:

3.2 Parâmetros Internos e Configurações

Tabela 3.4: Lista de parâmetros de calibração e ionização do MS.

Parâmetros	Descrição	Intervalo de Valores	Padrão
Calibração			
<i>Frequency</i>	Frequência aplicada ao filtro de massas.	1 a 3 MHz	
<i>Cal Low Mass</i>	Mínimo que é lido pelo MS.	1 a 100	1
<i>Cal High Mass</i>	Máximo que é lido pelo MS.	1 a 200	100
<i>Low Position</i>	Utilizado para ajustar a posição do pico na extremidade baixa do intervalo.	-10 a 10	
<i>High Position</i>	Utilizado para ajustar a posição do pico na extremidade alta do intervalo.	-10 a 10	
<i>Low Resolution</i>	Utilizado para ajustar a resolução do pico na extremidade baixa do intervalo.	50 a 4100	
<i>High Resolution</i>	Utilizado para ajustar a resolução do pico na extremidade alta do intervalo.	50 a 4100	
<i>Low Sensitivity</i>	Esta é a energia dos iões que entram no filtro de massas para as massas baixas.	3 a 10	6
<i>High Sensitivity</i>	Esta é a energia dos iões que entram no filtro de massas para as massas altas.	3 a 10	8
<i>Amplifier Calibration (AMP Calibration)</i>	Parâmetro de ganho, pelo qual a corrente lida é multiplicada.	1E-10 a 1E10	5E-03
<i>Total Sensitivity</i>	Factor de calibração que permite ajustar a pressão total medida.	0.1 a 999.9	170
Ionização			
<i>Emission Current</i>	Corrente de electrões usada para ionizar as moléculas na fonte de iões. A energia é ajustada até que a corrente actual de electrões seja igual a este valor.	1E-4 a 1E-2 amps	1E-3 amps
<i>Electron Energy</i>	Diferença de potencial entre o filamento e a fonte de iões. No modo degas este parâmetro é aumentado para -250 volts.	-150 a -30 volts	-70 Volts
<i>Focus Voltage</i>	Voltagem de Focagem. Ajustando este parâmetro pode ocorrer um pequeno aumento na sensibilidade.	-200 a 10 volts	-20 Volts
<i>Repeller voltage</i>	Define a voltagem na rede que envolve a câmara de ionização. Normalmente ajustado um pouco abaixo da <i>Electron Energy</i> de forma a conter os electrões na câmara.	-200 a 10 volts	-72 Volts

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

[Section 1]

Frequency=2811000.000000
Cal Low Mass=1.000000
Cal High Mass=100.000000
Low Position=0.880000
(...)
AMP Calibration=0.005000
Total Sensitivity=170.000000

[Section 2]

Emission Current=0.001000
Electron Energy=-70.000000
Focus Voltage=-20.000000
Repeller Voltage=-72.000000

A rotina criada tem a capacidade de gravar os parâmetros num ficheiro pre-definido, ler os parâmetros previamente gravados e gerar os comandos de calibração e ionização necessários para o envio na sequência inicial de comandos (secção 3.1.2).

Para o utilizador poder consultar, alterar e criar novos ficheiros de configuração, foi criado o interface gráfico representado na figura 3.3. Além dos parâmetros internos de configuração (figura 3.3-b) abordados anteriormente, existe também um separador dedicado as configurações gerais (figura 3.3-a), onde o utilizador configura a ligação em série com o MS, escolhendo a porta onde se encontra ligado e respectivos parâmetros de configuração (tabela 3.1). Nesta mesma janela é definida a localização da pasta que contém os ficheiros da base de dados de espectros (*Library*, figura 3.3-a). Também é mostrada a localização do ultimo ficheiro de configuração do sistema de compostos em estudo (*System*, figura 3.3-a), onde podemos aceder à janela *System Configurations* (figura 3.10) através do botão *Edit*, de forma a configurar esse sistema. Existem mais 2 opções nesta janela, a opção de ter uma leitura da pressão total na câmara do MS durante a aquisição e a opção de existir uma janela de informação sobre a cabeça do MS (secção 3.5.3).

O separador de configurações dos canais de aquisição (figura 3.3-c) contém as opções para a aquisição de espectros, onde são definidos os factores de ganho e compensação (equação 3.1), massa mínima e máxima do espectro, intervalo de

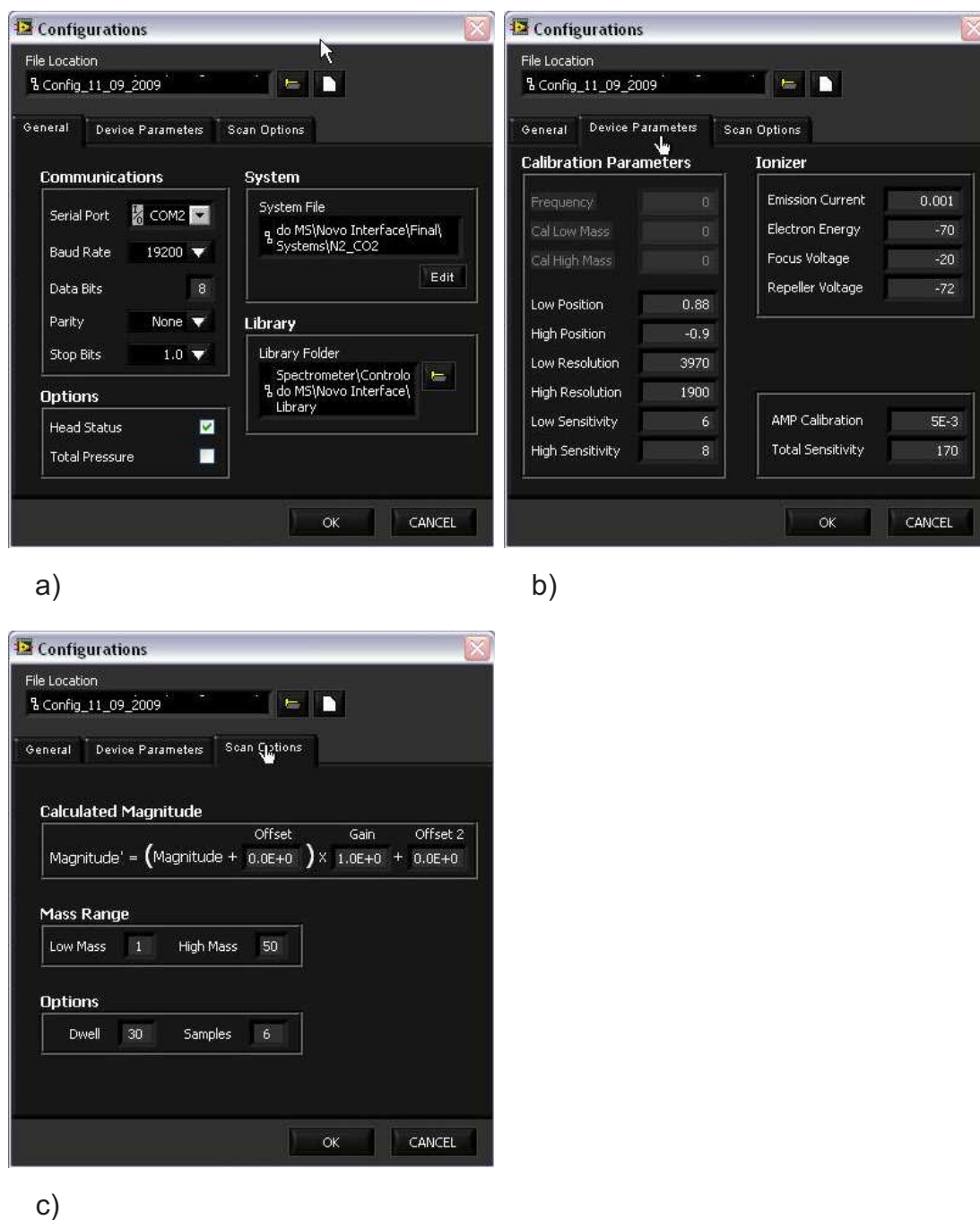


Figura 3.3: Janela de configuração dos parâmetros internos do MS e outras opções de funcionamento do Interface; a) configurações gerais; b) parâmetros internos; c) configurações de canais de aquisição.

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

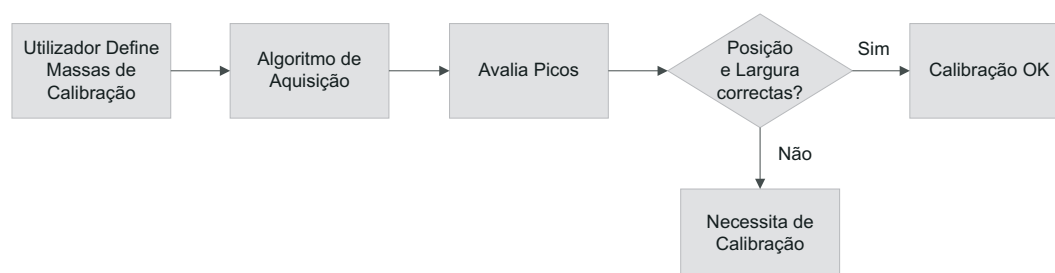


Figura 3.4: Algoritmo para verificação da calibração interna.

tempo entre pontos (*Dwell*) e número de pontos entre massas (*Samples*) para o modo analógico.

Todas estas configurações e parâmetros são guardados no mesmo ficheiro de configuração, dividido por várias secções, consoante o tipo de opção ou parâmetro a ser guardado.

3.3 Auto Calibração

Para a configuração dos parâmetros internos do MS construiu-se um interface de calibração automático, constituído por duas opções. A primeira verifica se já se encontra na calibração correcta. A segunda procede a uma nova calibração. Neste interface o utilizador define duas massas de calibração (figura 3.8-1), assim como a largura pretendida para cada um dos dois picos (figura 3.8-2).

Geralmente é usado ar atmosférico para proceder a uma calibração, podendo ser usados outros gases de calibração. São adquiridos 2 espectros em modo analógico, entre $M - 2$ e $M + 2$, sendo M a massa de calibração (figura 3.8-1) para o pico de massa baixa ou alta, com 10 pontos entre massas, de forma a se obter uma intensidade para cada décima de massa.

Na figura 3.4 está representado o algoritmo de verificação de calibração. Após o utilizador definir as massas de calibração e as larguras pretendidas, são configurados 3 canais de aquisição, dois para cada uma das massas e um para a aquisição das informações da cabeça do MS. Os picos são obtidos e avaliado se a posição e largura de ambos estão correctas.

O algoritmo de auto-calibração (figura 3.5) vai ajustar os pico alto e baixo até que a posição e largura sejam as pretendidas pelo utilizador. Para isso são alterados, de forma automática, os parâmetros de posição (*HighPosition* e

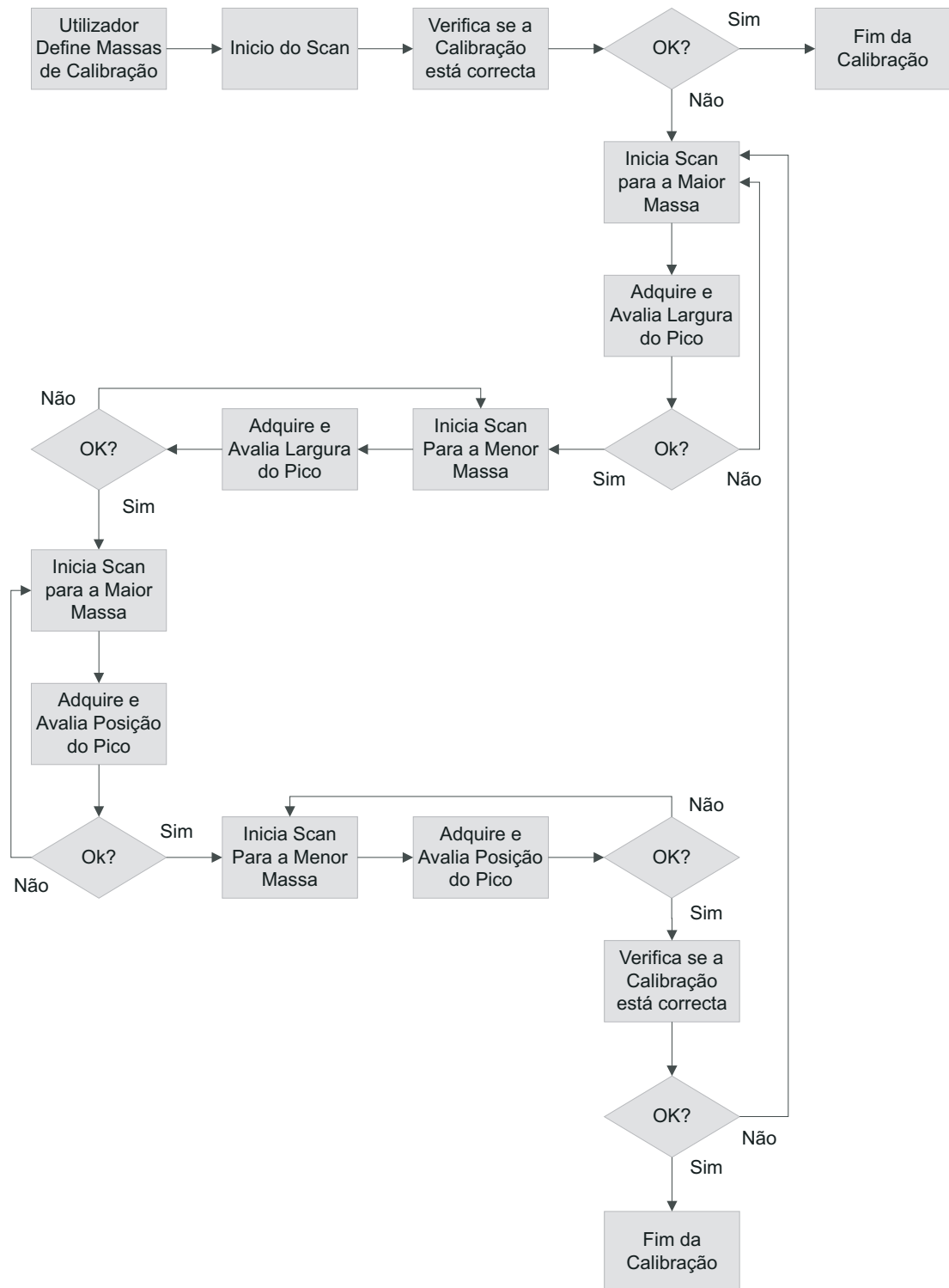


Figura 3.5: Algoritmo para a auto-calibração interna.

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

LowPosition) e os parâmetros de resolução (*HighResolution* e *LowResolution*) para o pico da massa mais alta e baixa respectivamente.

Os parâmetros de resolução são alterados consoante a largura do pico calculada, caso a largura calculada seja maior que a definida pelo utilizador o programa aumentará 10 unidades o parâmetro de resolução. Se a largura for menor o programa diminuirá 10 unidades o parâmetro de resolução.

Se os parâmetros de resolução passarem o seu limite inferior ou superior de valores, o programa irá alterar os parâmetros de sensibilidade (*HighSensitivity* e *LowSensitivity*). Caso a resolução passe o seu limite superior (4100), a rotina diminuirá o parâmetro de sensibilidade em 1 unidade, caso passe o seu limite inferior (50) aumentará o parâmetro de sensibilidade 1 unidade.

Os parâmetros de posição são alterados conforme o desvio na posição do máximo do pico. Se o máximo se encontrar desviado para a direita o programa diminuirá 0.1 unidades o parâmetro de posição. Caso se encontre desviado para a esquerda aumentará 0.1 unidades o parâmetro.

Os procedimentos anteriores são repetidos (como exemplificado na figura 3.5) até que a posição e resolução estejam correctas ou que seja excedida mais que uma repetição a todo o ciclo.

Foram usados 2 métodos para o calculo da largura dos picos. No primeiro método é calculada a área do pico para a largura definida pelo utilizador (figura 3.6-1), depois é feita uma razão de áreas com essa área e a área total do pico. A largura do pico é a correcta quando a razão de areas é menor ou igual que 10%.

O outro método testado (figura 3.6-2), determina qual a largura do pico a 25% da sua altura (figura 3.8-4), comparando essa largura com a definida pelo utilizador (figura 3.8-2). A largura é a correcta quando a largura calculada for aproximadamente igual a largura definida pelo utilizador, com um erro de 5%.

Na figura 3.7 encontra-se representadas as diferenças entre os 2 métodos. Verifica-se que o método 1 estreita muito os picos, tornando o pico pouco uniforme. Isto leva a que exista um mau ajuste na resolução do equipamento que se reflecte nas intensidades medidas, tornando-as pouco exactas. O método 2 torna os picos mais uniformes e menos estreitos, o que leva a um bom ajuste da resolução do equipamento. Este método é mais fiável, optando-se por ele no cálculo da largura do picos.

A avaliação da posição do pico é realizada através da determinação do máximo de intensidade do pico, fazendo corresponder à respectiva posição (figura 3.8-3).

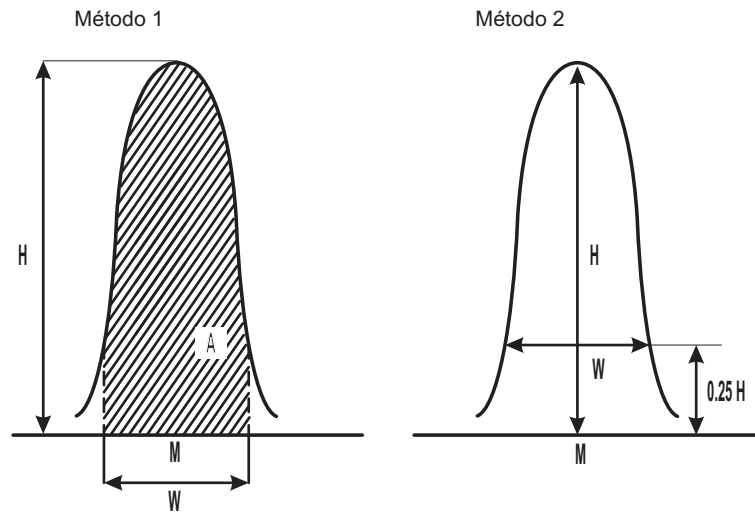


Figura 3.6: Representação dos métodos de avaliação da resolução através da largura do pico.

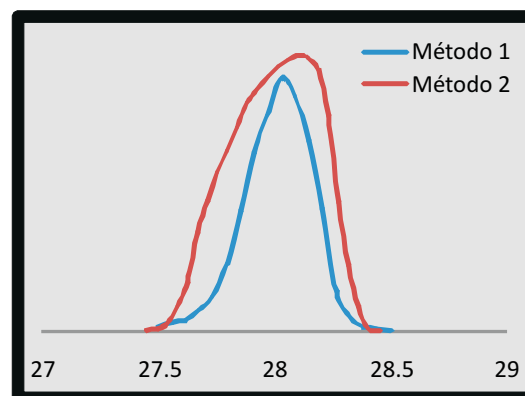


Figura 3.7: Comparação de picos entre o método 1 e o método 2.

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

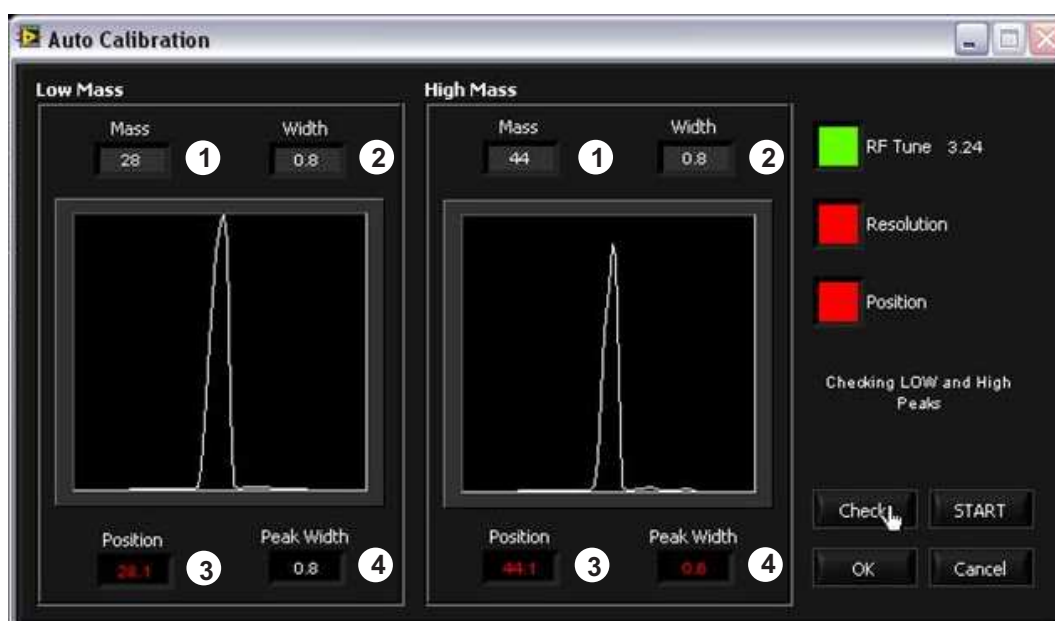


Figura 3.8: Interface gráfico da Auto-Calibração do MS; 1) Massa de calibração; 2) Largura de pico pretendida; 3) Posição do pico calculada; 4) Largura do pico calcula.

Para além da calibração dos picos, este interface também verifica se o MS está a funcionar nas melhores condições, para tal é pedido as informações sobre a cabeça do mesmo, através do comando `>F0060 N04[CR]`. Este comando funciona como um canal e é enviado juntamente com os canais de aquisição dos picos para as massas de calibração. É determinado qual o RF Tune (*radio frequency tune*) do aparelho e caso a resposta não seja erro é considerado que está nas melhores condições.

Quando o MS se encontra calibrado, ou o interface procede a uma calibração correcta, aparecem 3 quadrados verdes para o RF Tune, Resolução e Posição (figura 3.8, canto superior direito). Caso exista algum dos 3 não calibrados o quadrado ficará vermelho no respectivo parâmetro.

Com isto tudo, construiu-se um interface gráfico com base nos algoritmos anteriormente descritos e nos pressupostos apresentados, na figura 3.8 encontra-se representado o resultado final do interface.

3.4 Determinação de Composições

Os gases apresentam diferentes energias de ionização na câmara do MS. Existem gases mais facilmente ionizáveis que outros, obtendo picos mais intensos que gases mais difíceis de ionizar. Cada gás introduzido no MS vai ter uma afinidade própria para produzir iões, este efeito é conhecido como probabilidade de ionização. Quando a probabilidade de ionização de dois diferentes gases é comparada é possível calcular um factor de correcção através de uma relação entre as composições conhecidas e os sinais medidos pelo MS (Esteves, 2005).

Por exemplo para uma mistura de 50/50 % (v/v) de CO_2/N_2 e que, hipoteticamente, com base em espectros obtidos, o sinal medido para o CO_2 é o dobro do medido para o N_2 temos:

$$\begin{cases} \text{Sinal } CO_2 = 2000 \text{ unidades} \\ \text{Sinal } N_2 = 1000 \text{ unidades} \end{cases} \quad (3.2)$$

Calculando a concentração directamente teríamos:

$$\begin{cases} \text{Concentração de } CO_2 = 2000/3000 = 66.67\% \\ \text{Concentração de } N_2 = 1000/3000 = 33.33\% \end{cases} \quad (3.3)$$

Para corrigir os dois sinais lidos é preciso determinar a sensibilidade de cada um deles, esta sensibilidade é a razão entre o sinal medido e a composição conhecida. Assim:

$$\begin{cases} \text{Sensibilidade } CO_2 = 2000/50\% = 4000 \text{ unidades} \\ \text{Sensibilidade } N_2 = 1000/50\% = 2000 \text{ unidades} \end{cases} \quad (3.4)$$

Usando o N_2 como referência o factor de correcção é dado por:

$$\frac{\text{Sensibilidade } N_2}{\text{Sensibilidade } CO_2} = 2000/4000 = 0.5 \quad (3.5)$$

O factor de correcção do CO_2 é então de 0.5, usando este valor para corrigir os sinais medidos temos:

$$\begin{cases} \text{Sinal } CO_2 = 2000 \times 0.5 = 1000 \text{ unidades} \\ \text{Sinal } N_2 = 1000 \text{ unidades} \end{cases} \quad (3.6)$$

Como se pode verificar, o sinal para o N_2 não é corrigido, pois foi escolhido como referencia. As concentrações serão (Esteves, 2005):

$$\begin{cases} \text{Concentração } CO_2 = 1000/2000 = 50\% \\ \text{Concentração } N_2 = 1000/2000 = 50\% \end{cases} \quad (3.7)$$

Com base nestas considerações foi desenvolvido um algoritmo para misturas binárias ou ternárias que determine os factores de correcção dos sinais, modele esses mesmos sinais e os transforme em composições à saída da coluna de PSA.

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

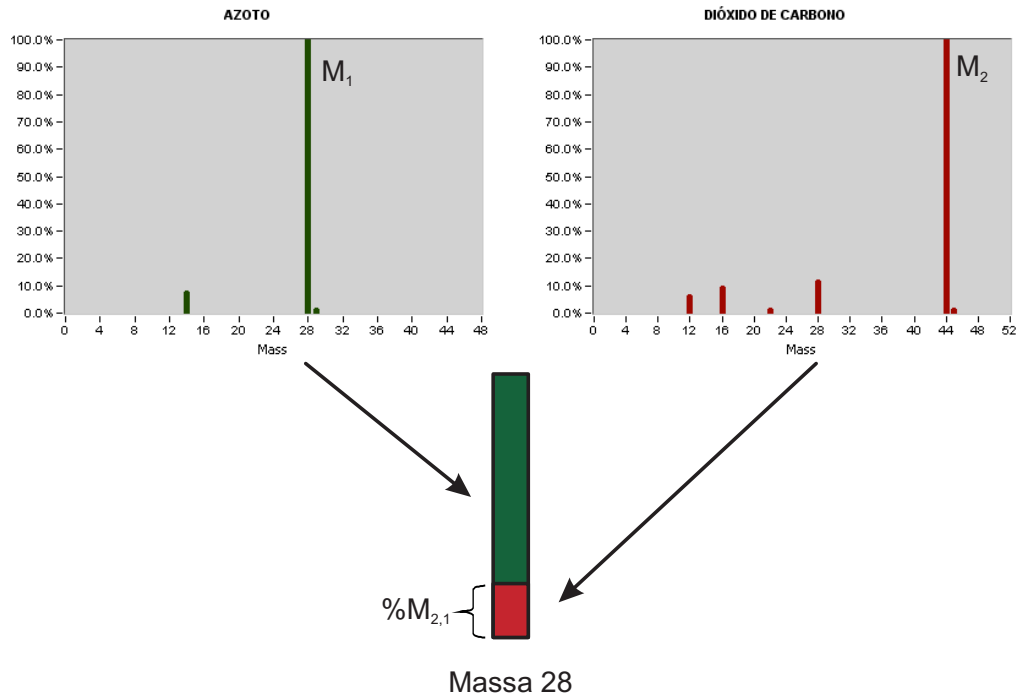


Figura 3.9: Exemplificação da sobreposição de massas para um sistema de N_2/CO_2 .

3.4.1 Modelo Matemático

Definindo M_1 , M_2 e M_3 como as intensidades das massas genéricas 1, 2 e 3, lidas pelo MS; Y_{M_1} , Y_{M_2} e Y_{M_3} como as fracções volumétricas (v/v) da composição de entrada; assumindo como referencia M_1 ; e $\%M_{2,1}$ como a sobreposição de uma banda secundária do composto da massa 2 na massa 1, como exemplificado na figura 3.9, para um sistema de N_2/CO_2 . Podemos determinar os factores de correcção para as massas 2 e 3, através das razões entre os sinais medidos e as composições lidas na entrada por:

$$M_2^{CAL} = \frac{\frac{M_1 - \%M_{2,1} \times M_2}{Y_{M_1}}}{\frac{M_2}{Y_{M_2}}} = D_1 \quad (3.8)$$

$$M_3^{CAL} = \frac{\frac{M_1 - \%M_{2,1} \times M_2}{Y_{M_1}}}{\frac{M_3}{Y_{M_3}}} = D_2 \quad (3.9)$$

Onde M_2^{CAL} e M_3^{CAL} são as equações de correcção dos sinais medidos pelo MS, para as massas 2 e 3 respectivamente. Quando estas equações atingem o

estado estacionário são retirados os factores de calibração D_1 e D_2 . Os sinais medidos são corrigidos pelas equações:

$$M_1^{IN} = M_1 - \%M_{2,1} \times M_2 \quad (3.10)$$

$$M_2^{IN} = M_2 \times D_2 \quad (3.11)$$

$$M_3^{IN} = M_3 \times D_3 \quad (3.12)$$

$$IT = M_1^{IN} + M_2^{IN} + M_3^{IN} \quad (3.13)$$

Em que M_1^{IN} , M_2^{IN} e M_3^{IN} são os sinais corrigidos para as massas 1, 2 e 3 respectivamente e IT é o somatório dos sinais medidos. Após a correcção dos sinais, as composições podem ser obtidos através de:

$$\%M_1 = \frac{M_1^{IN}}{IT} \times 100 \quad (3.14)$$

$$\%M_2 = \frac{M_2^{IN}}{IT} \times 100 \quad (3.15)$$

$$\%M_3 = \frac{M_3^{IN}}{IT} \times 100 \quad (3.16)$$

Este modelo aplica-se tanto a sistemas ternários como a binários e é genérico para qualquer mistura. O modelo torna-se binário assumindo Y_{M_3} e D_2 iguais a zero.

3.4.2 Configuração do sistema em estudo

Antes de se proceder a qualquer tipo de ensaio é necessário proceder à configuração do sistema em estudo. Inicialmente é necessário retirar os espectros dos gases puros, para se obter a percentagem relativa dos picos mais intensos de cada composto. Estas percentagens serão usadas, caso exista sobreposição de picos, como exemplificado na figura 3.9.

O sistema é configurado através da janela *System Configuration*, figura 3.10, onde são definidos quantos e quais são os compostos que constituem o sistema, qual é o composto assumido como referência (opção *Reference*) e se existe alguma sobreposição de massas em relação à referência (opção *Overlay*). Caso o composto pretendido não exista na base de dados do programa, o utilizador

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

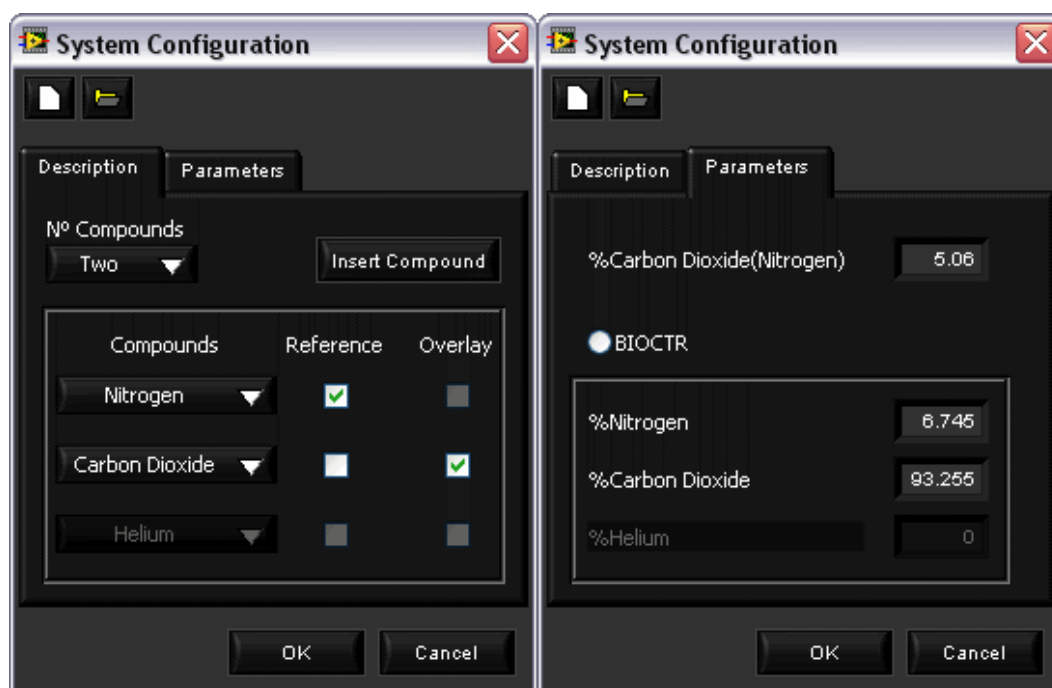


Figura 3.10: Janela de configuração do sistema a ser calibrado

pode-o inserir o pela opção *Insert Compound*, definindo o nome e massa do composto pretendido. Também é necessário definir, caso exista, a percentagem de sobreposição de massas e as composições de entrada, que por enquanto são inseridas manualmente mas, após integração no BioCTR, existirá a opção de aquisição automática das mesmas.

Geralmente é assumido como referência o composto onde existe sobreposição de massas, por exemplo, se tivermos uma mistura de dióxido de carbono e azoto vai existir uma sobreposição na massa 28, logo teremos que assumir o N_2 como referência porque a sua banda principal encontra-se sobreposta com uma banda secundária do CO_2 . Caso não exista sobreposição de massas, o composto assumido como referência pode ser qualquer um, o algoritmo está preparado para assumir qualquer composto como referência.

Todas estas configurações são guardadas num ficheiro próprio, de forma análoga ao utilizado na secção 3.2. Podendo ser acedido, caso o utilizador o deseje, através desta mesma janela (figura 3.10) pelo botão de abrir existente, evitando que o utilizador tenha que configurar o sistema sempre que aceda ao programa, criando assim uma base de dados de sistemas.

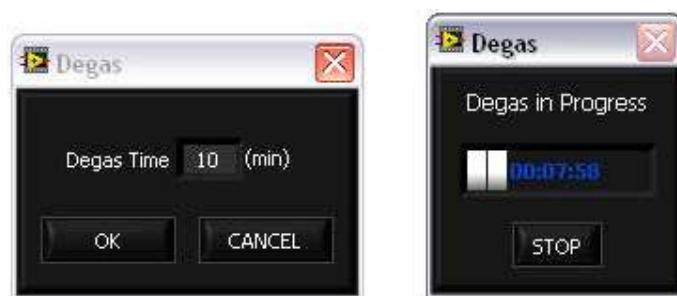


Figura 3.11: Interface para o modo *Degas*.

3.5 Complementos

Finalmente foi inserido um conjunto de opções extra ao interface de forma a proporcionar uma melhor informação e melhor operacionalidade. Foi inserida uma base dados de espectros para compostos conhecidos e uma previsão de possíveis compostos para determinada massa, informações sobre a cabeça do MS e ainda um modo de degaseificação da câmara de ionização (*DEGAS*).

3.5.1 Desgaseificação da câmara de ionização, *DEGAS*

Com o decorrer dos ensaios, o filamento do MS fica repleto de contaminantes na sua superfície. De forma a eliminar esses contaminantes, existe uma opção que faz aumentar a corrente no filamento, queimando qualquer contaminante existente, limpando assim a câmara de ionização do MS.

Para ligar o modo *Degas*, basta iniciar a operação pelo comando `>F013195[CR]` na sequência inicial de comandos (secção 3.1.2), entrar em modo de espera, envio do comando `>F00060[CR]` em intervalos de 500 milisegundos, durante o tempo definido pelo utilizador para o procedimento, num máximo de 10 minutos. No fim do tempo definido é enviado o comando `>F013094[CR]` na sequência inicial de comandos (secção 3.1.2), desligando assim este modo.

Na figura 3.11 está representada a aplicação criada para se proceder ao modo degas. À esquerda está representada a janela de início do modo degas, onde o utilizador define o tempo do mesmo (máximo de 10 min), a janela à direita é a correspondente ao modo de espera, que informa o utilizador do tempo restante de *degas*.

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

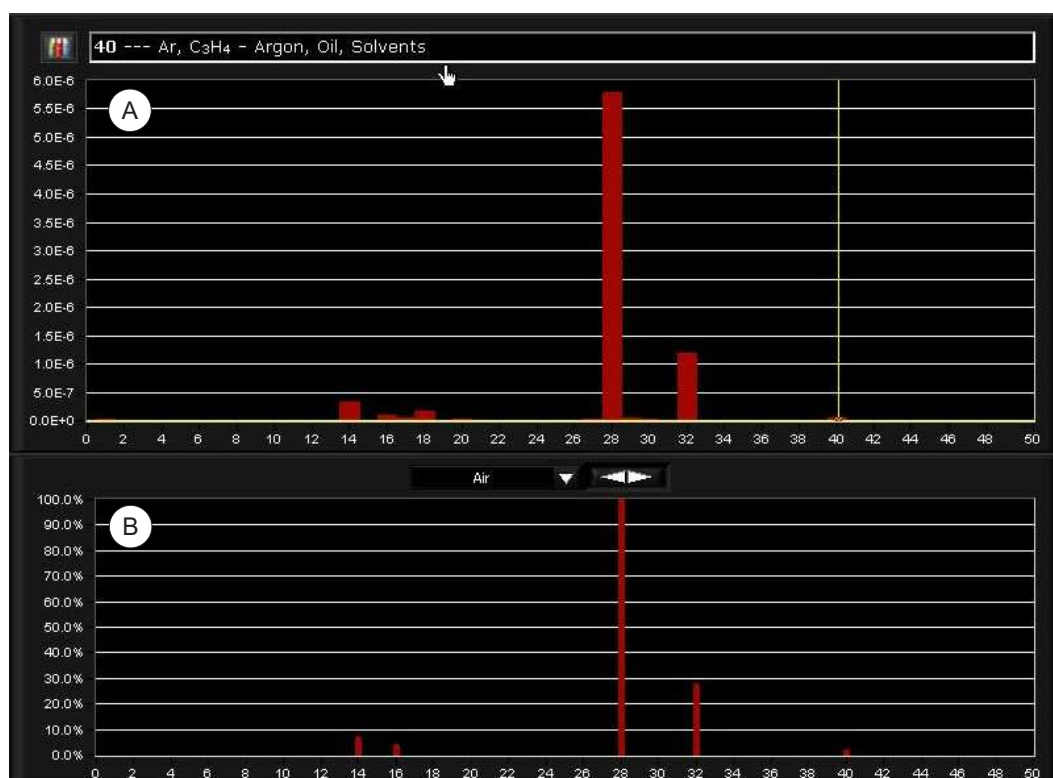


Figura 3.12: Interface gráfico do modo de obtenção de espectros e base de dados; A: espectro medido pelo MS; B: base de dados de espectros.

3.5.2 Base de Dados de Espectros e Compostos

Foi adicionada uma base de dados de espectros ao interface, acedida nos modos analógico ou barras pelo botão do canto superior esquerdo da figura 3.12. Esta base de dados contém 64 espectros de compostos conhecidos e é bastante útil na comparação com espectros obtidos pelo interface (figura 3.12-A). Caso o utilizador deseje actualizar essa base de dados, basta adicionar os ficheiros dos novos espectros à pasta existente. Estes ficheiros podem ser criados ou acedidos por qualquer editor de texto ASCII e têm a extensão *.lib*. São constituídos pelo nome do composto, número de picos existentes, massas e intensidades respectivas, com a ordem do seguinte exemplo para o ar:

Name: Air

Num Peaks: 5

28 1000; 32 270; 14 60; 16 30; 40 10;

Criou-se uma rotina que interprete estes ficheiros e retire os dados contidos, utilizando-os para traçar o espectro correspondente na respectiva interface (figura 3.12-B).

Esta base de dados foi completada por uma barra de possíveis compostos para cada massa, esta barra é alterada através de um cursor existente no gráfico de aquisição dos espectros (barra amarela vertical no gráfico A da figura 3.12), fazendo corresponder a posição do cursor no gráfico, sobre o eixo dos xx, na data contida num ficheiro de texto criado com essa base de dados. Para isso foi criada uma rotina que interprete essa data e a transforme no formato *Richt Text*, actualizando a barra de compostos.


3.5.3 Informação sobre a cabeça do MS

É possível durante a aquisição de dados definir um canal que nos informe sobre o estado do MS, através do comando `>F0060 N04[CR]`. Esse canal comunica um conjunto de parâmetros que nos ajudam a verificar se o MS está a funcionar nas melhores condições. Os parâmetros são:

- A pressão total na câmara
- A corrente de electrões
- A diferença de potencial no filamento
- A corrente no filamento

Este "Head Status" só estará disponível quando o utilizador marcar a opção correspondente na janela de configurações do programa (*Head status*, figura 3.3-a). E será mostrada ou oculta através do botão "HS" da barra de atalhos rápidos.

3.6 Interface Construída

Por fim, foi contruído um interface que engloba tudo o que foi anteriormente apresentado. Na figura 3.13 encontra-se representado o interface principal e respectivas janelas secundárias que o constituem. Este interface é iniciado por defeito em modo de barras, sendo a aquisição controlada pelo botão .

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

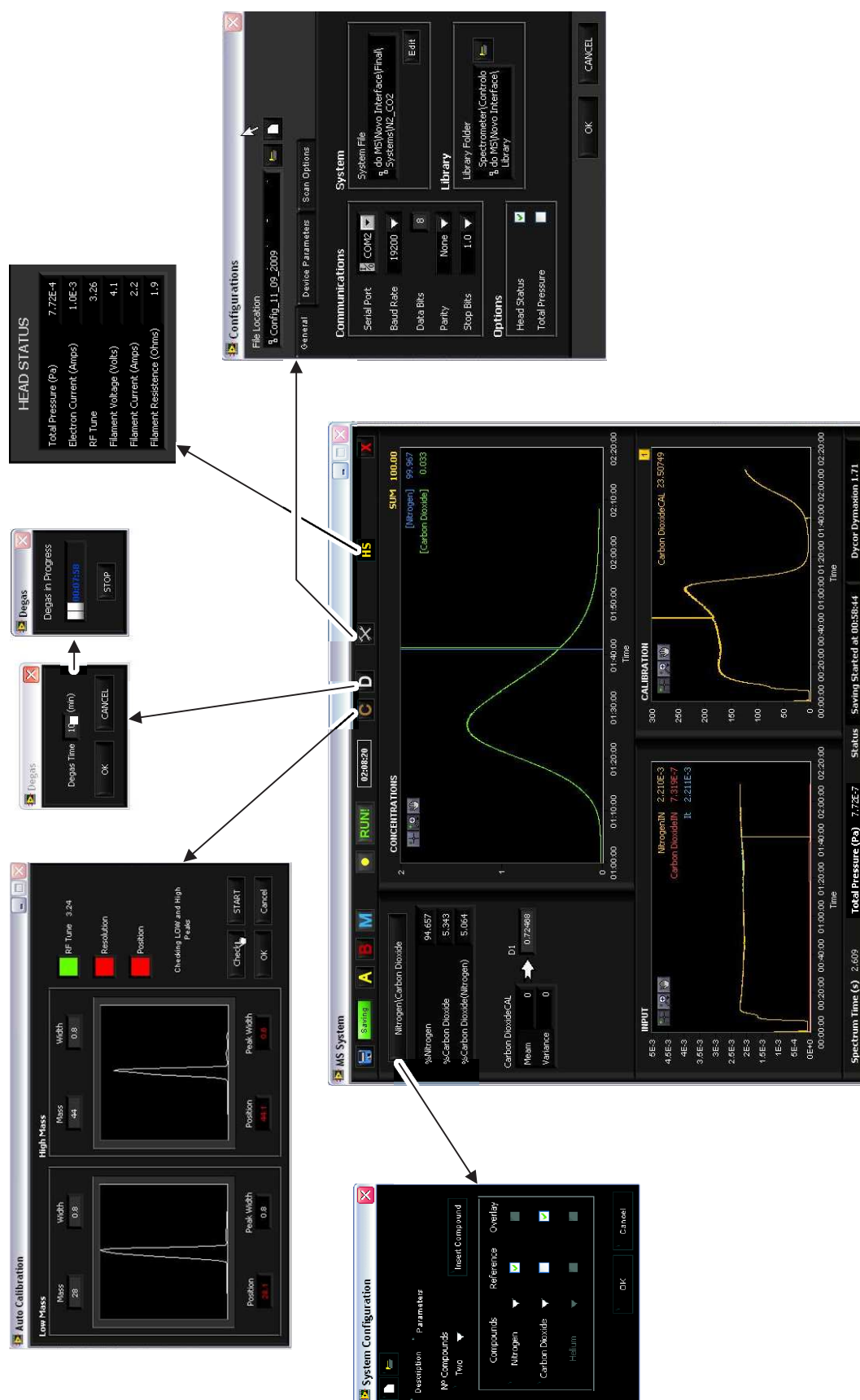






Figura 3.13: Esquema gráfico do interface e suas janelas secundárias.

O módulo desenvolvido é constituído por uma barra de atalhos, painel principal e barra de estado. A barra de atalhos é constituída por um botão de gravação, , que dá a possibilidade ao utilizador de gravar os dados obtidos num ficheiro do tipo folha de cálculo. O botão  indica se estamos a gravar os dados, podendo a gravação ser parada, ou retomada através deste botão caso o utilizador deseje gravar os dados no mesmo ficheiro.

Os botões  dão acesso aos 3 modos de operação com o MS; A e B para aquisição de espectros analógicos e de barras respectivamente; M para ensaio de calibração e determinação de composições. A aquisição de espectros (acedido pelos botões A e B) é mostrada no painel principal e encontra-se representada na figura 3.12. É constituído por uma gráfico principal, que nos mostra o espectro obtido pelo MS, podendo ser analógico ou de barras. Existe um gráfico secundário, correspondendo à base de dados de espectros, e uma barra de compostos possíveis, descritos na secção 3.5.2. Ambos são mostrados ou ocultos pelo botão  no canto superior esquerdo.



O modo M, representado no painel principal do interface da figura 3.13, é constituído por 3 gráficos. Gráfico de calibração, representando as equações 3.8 e 3.9, para obtenção dos factores de calibração. Gráfico de sinais de entrada corrigidos e total de sinal, representando as equações 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13 respectivamente. Gráfico de composições obtidas pela modelação dos sinais medidos, representando as equações 3.14, 3.15 e 3.16. Em cada um destes gráficos existe um conjunto de ferramentas, úteis no manuseamento dos mesmos, constituídas por ferramentas de zoom, arraste e cursor, encontrando-se no canto superior esquerdo de cada gráfico.





A informação sobre as composições de entrada e respectiva percentagem de sobreposição de massas, caso exista, é dada por um painel no canto superior esquerdo. Por cima deste painel existe um botão, que nos dá acesso a janela de configuração do sistema em estudo.


Foi criado um mecanismo de cálculo automático dos parâmetros D_1 e D_2 . Esse cálculo não é mais que a média da zona estável do gráfico de calibração e é obtido através de 2 cursores para cada um dos parâmetros, assim o utilizador pode escolher qual o intervalo em que quer que a média de cada um seja calculada. Estes cursores são activados por 2 icons no canto superior direito do gráfico de calibração, podendo estar visível o correspondente a D_2 consoante se trate de uma mistura binária ou ternária, assim como os valores calculados para a média,

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

respectiva variância e o próprio parâmetro. Este conjunto de painéis e parâmetros encontram-se por baixo do painel de informação das composições de entrada. Após a média calculada o utilizador pode actualizar directamente os parâmetros D_1 e D_2 através das setas existentes entre a caixa da média calculada e a do parâmetro.

O botão  controla o filamento e está relacionado com o botão , que controla a aquisição, interagindo um com o outro, parando a aquisição quando se desliga o filamento e ligando o filamento quando se inicia a aquisição. Quando é iniciada ou parada a aquisição existe um indicador de tempo de ensaio que é ligado ou desligado, indicando assim o tempo decorrido no ensaio.

O botão  dá acesso à janela de auto-calibração e o botão  acesso ao modo de desgaseificação da câmara do MS. O botão  abre a janela de configuração. Caso o utilizador marque a opção *Head Status* na janela de configurações, aparece na barra de atalhos o botão  que nos mostra ou esconde as informações sobre a cabeça do MS.

Existe um botão para desligar o software, , este botão antes de fechar o programa, desliga a comunicação com o MS, fazendo logoff no mesmo.

Por último, existe uma barra de estado onde estão contidas várias informações, é apresentado o tempo entra cada scan, pelo indicador *Spectrum Time*; informação sobre a pressão total na câmara de ionização (*Total Pressure*), caso o utilizador marque essa opção na janela de configurações. Existe também um status que nos informa sobre a comunicação com o MS, informando sobre o firmware instalado quando a comunicação decorre sem problemas e escrevendo o aviso "*Error - Check Communications*" em caso de erro, esta barra também nos informa de quando começamos a gravação de dados.

3.7 Validação do Interface Desenvolvido

Para verificar que os resultados obtidos com o novo software são fiáveis, foi realizado um ensaio na coluna de PSA, que consistiu na realização de uma calibração para uma mistura de azoto e dióxido de carbono com composição conhecida. Seguidamente foi realizado um pulso de 95%/5% (v/v) de N_2/CO_2 na coluna de PSA.

Tabela 3.5: Resultados obtidos na calibração com a mistura de N_2/CO_2

	Compostos	Composição na entrada (%)	Composição obtida pelo MS (%)	Desvio (%)	D_1
Calibração	N_2	94.675	94.633	0.042	0.72468
	CO_2	5.325	5.367		
Validação 1	N_2	89.933	90.857	0.924	
	CO_2	10.067	9.143		
Validação 2	N_2	97.948	97.864	0.085	
	CO_2	2.052	2.136		

3.7.1 Calibração para uma Mistura de CO_2 e N_2

A calibração foi realizada para uma mistura de 95% de N_2 com 5% de CO_2 . Após a estabilização do parâmetro de D_1 é retirado o valor e verificado se as concentrações se mantêm idênticas as lidas na entrada. Foi testado para 2 outras composições, 90% e 98% de N_2 para 10% e 2% de CO_2 respectivamente, os resultados obtidos, assim como os desvios entre os valores de entrada e os obtidos pelo MS encontram-se representados na tabela 3.5.

Como se pode verificar existe uma boa credibilidade nos resultados, apesar de para uma das composições o valor de desvio dar perto de 1%, isto deve-se ao facto de se estar a realizar a calibração para uma composição diluída de CO_2 , podendo assim existir um maior desvio quando nos afasta-mos do ponto de calibração. Esta foi uma operação demorada, levando cerca de 3 horas e 30 minutos a encontrar o valor óptimo de D_1 , que foi de 0.72468.

3.7.2 Pulso de 5% de CO_2 em N_2

Com a coluna carregada com azoto, fez-se passar um pulso de 5 minutos com 5% de CO_2 , fazendo-se novamente passar azoto até que o CO_2 fosse removido por completo da coluna. Com o novo software desenvolvido obteve-se o perfil de concentração à saída da coluna (figura 3.14). Os perfis de temperatura e composições de entrada foram obtidos pelo software já existente, o BioCTR.

Na figura 3.15 encontram-se representados os perfis de temperatura, composição de entrada e composição de saída ao longo do ensaio. Por análise do perfil de temperatura verificar-se que, no início da coluna, existe uma forte adsorção de CO_2 , visto que temos um pico de temperatura logo no primeiro sensor de temperatura da coluna (T_3). Existe também um segundo pico de temperatura

3. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO MS

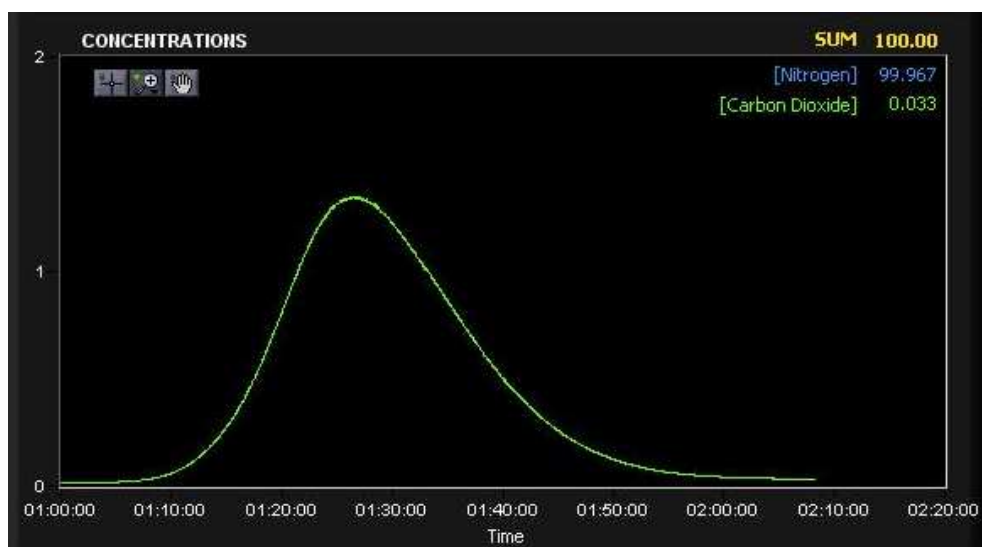


Figura 3.14: Perfil de CO_2 à saída da coluna usando o módulo de aquisição desenvolvido.

no sensor correspondente ao meio da coluna (T_2), mas a variação é muito pequena, que nos leva a concluir que quase todo o CO_2 foi adsorvido no início da coluna e posteriormente dessorvido com a passagem de N_2 puro.

Comparando as curvas de composição de entrada com a de composição de saída para o CO_2 , verifica-se que a remoção de todo o CO_2 adsorvido na coluna é um processo lento, obtendo um pulso de saída de 50 minutos, para um pulso de entrada de 5 minutos. Também é preciso ter em conta que foram usados caudais baixos, na ordem dos 0.4 slpm, o que torna a difusão dos gases pela coluna mais lenta, justificando assim a existência de um pulso de saída tão extendido no tempo para um pulso curto de entrada.

Integrando as curvas de composição de entrada e composição de saída para a concentração de CO_2 , obtém-se uma área da curva de 27,03 para a composição de entrada e de 26,87 para a composição de saída, o que nos leva a concluir que todo o CO_2 adsorvido pela coluna é removido pelo azoto.

Com a análise destes resultados podemos concluir que o novo software está a funcionar nas melhores condições e sem falhas na obtenção das composições a partir das intensidades medidas pelo MS.

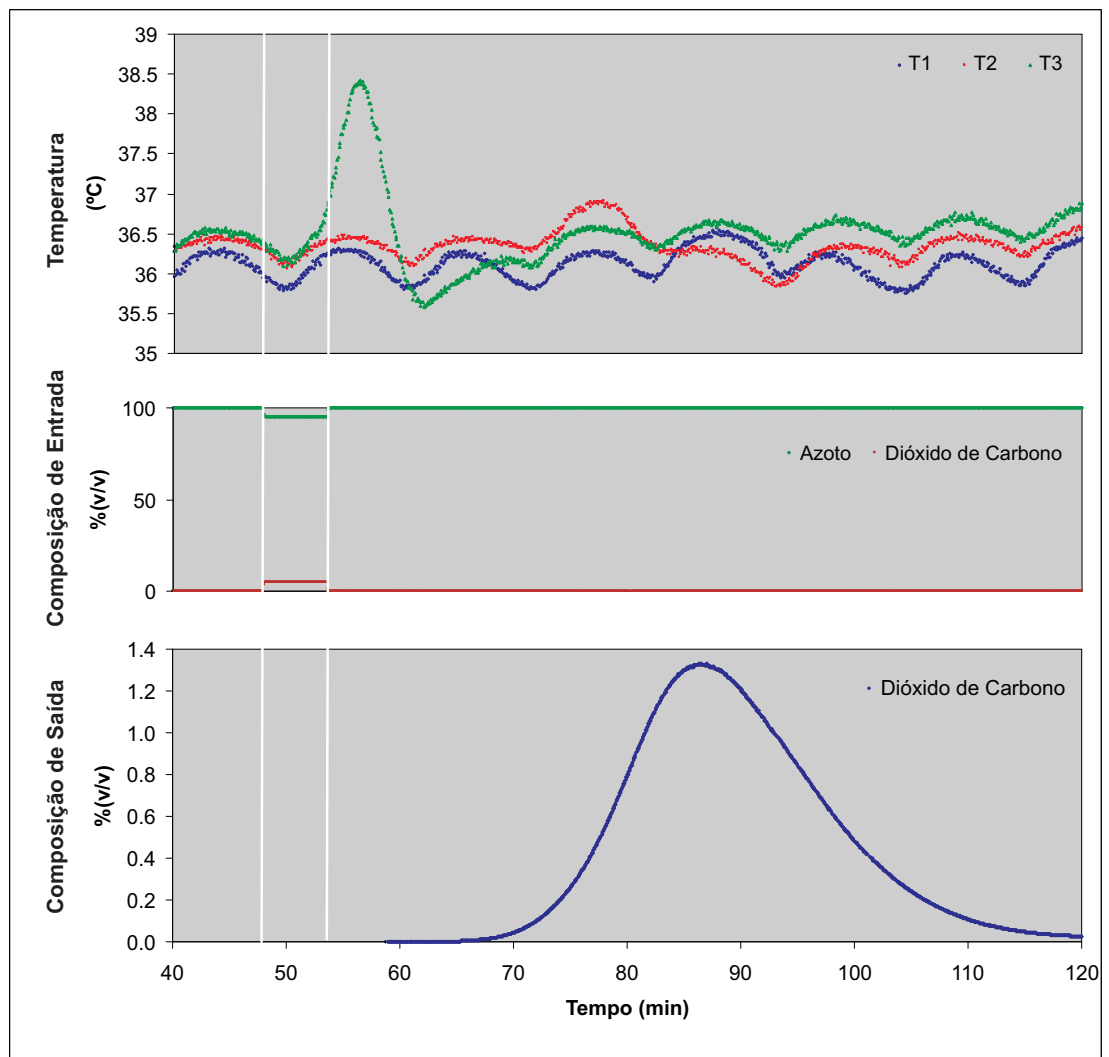


Figura 3.15: Perfis de Temperatura, composição de entrada e composição de saída durante o ensaio.

Capítulo 4

Desenvolvimento da Interface de Monitorização e Controlo da Balança Magnética

Como complemento foi desenvolvido um novo interface para controlo e aquisição da balança magnética. Este novo modulo, integrado no já software já existente, o BioCTR, permitirá um total controlo e monitorização da instalação para obtenção de isotérmicas de adsorção.

4.1 Protocolo de comunicações

A balança magnética é controlada por um modulo denominado de MSC , através dele são controlados os estados da balança e o peso obtido. Existem três estados possíveis, "OFF", "Zero Point" e "Measuring Point", que são controlados através de uma comunicação por porta paralela.

A porta paralela é uma conexão de 25 pin, usada normalmente para conectar o computador a uma impressora local, podendo ser usada noutras conexões. Nem sempre é necessário usar os 25 pin's da porta, normalmente a conexão é realizada apenas com os 8 pin's correspondentes à transmissão de dados da porta, digital in/out de 8 bits, e os pin's de terra (figura 4.1-a).

Para aceder a cada um desses 8 pin's basta escrever na porta um valor compreendido entre 0 e 255, no endereço respectivo (0x378 para LPT1), correspondendo a uma associação de bit's entre o bit 0 (2^0) e o bit 7 (2^7). Assim de forma a testar a comunicação em porta paralela foi construída uma aplicação de software

4. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DA BALANÇA MAGNÉTICA

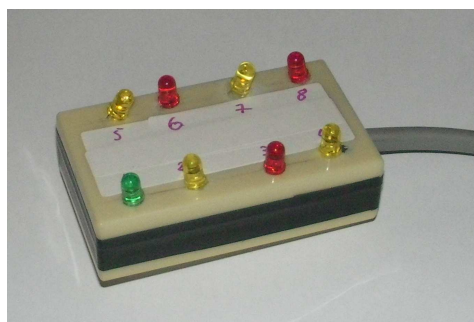
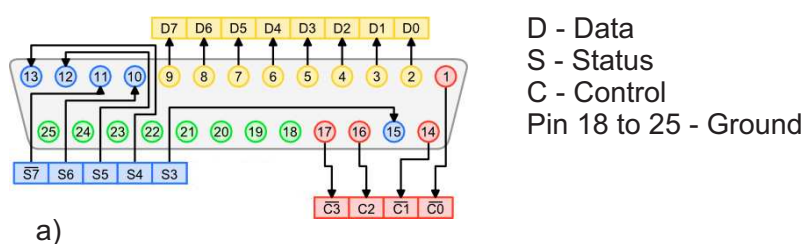


Figura 4.1: a) Representação de uma porta paralela; b) Aplicação de controlo do dispositivo para teste da porta paralela; c) Dispositivo criado para teste da porta paralela

(4.1-b) e um dispositivo experimental (4.1-c). Esse dispositivo é constituído por 8 led's, cada um ligado ao pin de data da porta paralela (figura 4.1-a, D0 a D7).

A aplicação foi construída com 8 controlos, representando cada led do dispositivo. Quando um desses controlos é seleccionado a aplicação escreve o valor correspondente, é feito o somatório dos valores de todos os controlos activados e comunicado ao dispositivo, acendendo os led's correspondentes.

Sabendo que cada estado do MSC corresponde a um valor específico, que é necessário escrever na porta. Desenvolveu-se uma rotina de comunicação que transmita esses valores para a porta, dando instruções sobre a posição ao MSC. Os valores de cada estado, assim como o bit correspondente estão representados na tabela 4.1. Assim quando se quer, por exemplo, mandar o MSC passar para a posição de "Measuring Point" é necessário escrever na porta o valor decimal de 160.

Este protocolo de comunicação foi desenvolvido de forma a impedir que o utilizador passe directamente de "Measuring Point" para OFF ou vice-versa, caso contrario o cesto pode cair e danificar a toda a instalação, para além de se perder o ensaio que está a decorrer.

Tabela 4.1: Tabela com Bits necessários para os diferentes estados do MSC

Posição	Bit 5 (32)	Bit 6 (64)	Bit 7 (128)	Σ Bits
OFF				0
ZP	X			32
MP	X		X	160

Tabela 4.2: Lista de comandos da Micro-Balança

Comando	Descrição
P	Pede o peso obtido pela balança
T	Tara a balança
Z	Calibra automaticamente a balança
S	Reínicia a balança

O peso é obtido através de uma micro-balança, comunicando através de uma ligação em série do tipo *rs-232*. A comunicação é feita com base em comandos do tipo:

ESC	K	CR	LF
-----	---	----	----

Em que:

- *ESC* é o "Escape"(ASCII 27)
- *K* é o Character do Comando a transmitir
- *CR* é o "Control Return"(ASCII 13)
- *LF* é o "Line feed"(ASCII 10)

As respostas serão idênticas, dependendo do tipo de comando enviado, por exemplo, se enviar-mos um comando a pedir o peso teremos uma resposta do tipo:

N + 5.45390 g [CR][LF]

Existem 4 comandos possíveis a ser transmitidos, na tabela 4.2 encontram-se descritos esses comandos (Sartorius, 2000).

Desenvolveu-se uma rotina de comunicação constituída por três fases (configuração da porta, envio do comando, obtenção da resposta), para isso foram

4. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DA BALANÇA MAGNÉTICA

Tabela 4.3: Parâmetros de configuração da ligação em série.

Parâmetro	Configuração
Largura de Banda	9600
Data Bit	7
Paridade	Odd
Stop Bit	1.0

utilizadas três sub-rotinas existentes no LabVIEW, próprias para ligações em série. A rotina é iniciada pela configuração da porta, através de uma sub-rotina própria. Os parâmetros de configuração da porta encontram-se apresentados na tabela 4.3.

Como vão existir 2 caracteres de terminação, é impossível sincronizar a aquisição para esperar pelo carácter de terminação, não existindo a possibilidade de comunicar de forma sincronizada. Assim vai existir um tempo de espera entre o envio do comando e a obtenção de resposta.

No envio do comando, através da sub-rotina do LabVIEW, basta definir qual a porta série que a micro-balança está conectada e definir qual o comando a enviar. Depois existirá um tempo de espera, predefinido de 250 milissegundos. Antes da obtenção da resposta são lidos quantos bits se encontram na porta e comunicados, à sub-rotina usada para a obtenção de resposta, de forma a se obter a resposta. Essa resposta é tratada e o peso é indicado no interface.

4.2 Aquisição e tratamento de dados

A aquisição de dados a partir da micro-balança será feita continuamente pelo comando *P*, descrito anteriormente na secção 4.1, obtendo continuamente o peso lido na balança. Contudo o registo de dados terá que seguir uma linha propria de tempo, na qual a posição do sistema será alterado, existindo um tempo de estabilização, predefinida pelo utilizador, assim como um intervalo de tempo entre pontos obtidos em MP (Measuring Point) e ainda a frequência de tempo em que retiramos um novo ZP (Zero Point).

Na figura 4.2 encontra-se definida a rotina de aquisição e registo de dados, como se pode verificar vai existir uma correcção dos valores lidos, permitindo combater eventuais perturbações externas ou internas, que afectam a estabilidade do ponto zero, existindo um desvio ao longo do ensaio. De forma a que esta

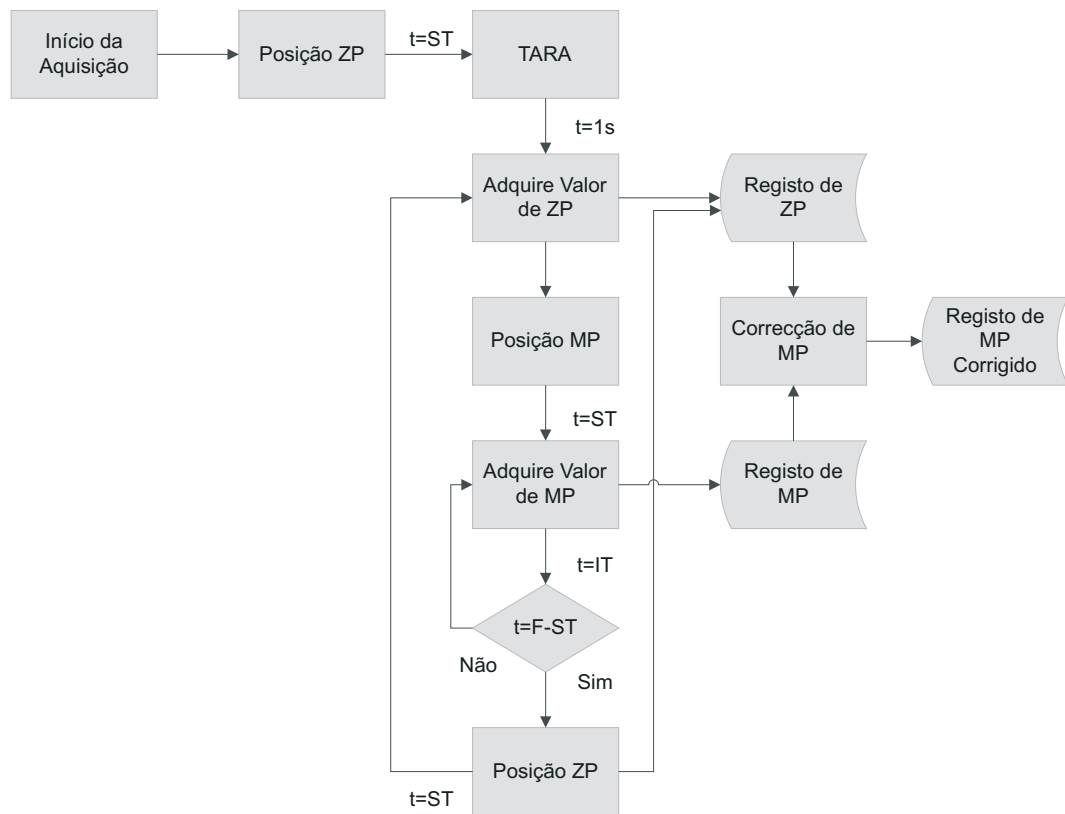


Figura 4.2: Rotina de aquisição e registo de dados balança magnética.

4. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DA BALANÇA MAGNÉTICA

correção seja eficaz ela deve ser feita em intervalos relativos de tempo pequenos, ou seja, o utilizador tem que escolher uma frequência de tempo, F , pequena.

O desvio m_{ZP} entre dos pontos zero pode ser dado por (RUBOTHERM, b):

$$m_{ZP} = \frac{w_{ZP}(t) - W_{ZP}(t - F)}{t - (t - F)} = \frac{w_{ZP}(t) - w_{ZP}(t - F)}{F} \quad (4.1)$$

Em que $w_{ZP}(t)$ é o peso obtido no ponto zero, em gramas, para o instante t ; $w_{ZP}(t - F)$ o peso obtido no ponto zero, em gramas, para o instante $t - F$; e F como a frequência de tempo em que ocorre a correção do ponto zero.

Assim os pesos lidos entre dois pontos zero podem ser corrigidos através de (RUBOTHERM, b):




$$w_{corr}(i) = w(i) - [t(i) - (t - F)]m_{ZP} - w_{ZP}(t - F) \quad (4.2)$$


Em que w_{corr} é o peso corrigido, em gramas, para o instante i , compreendido entre $t - F$ e t ; $w(i)$ o peso medido, em gramas, para o instante i ; e $t(i)$ o tempo do instante i . A diferença entre o peso inicial, w_{ref} , e o peso corrigido é dada por (RUBOTHERM, b):

$$w_{dif}(i) = w_{corr}(i) - w_{ref} \quad (4.3)$$

4.3 Interface construída

Foi criado um interface simples, representado na figura 4.3, constituído por uma barra de atalhos rápidos, um painel de controlo e monitorização da balança e um painel de resultados.

A barra de atalhos é constituída por um "status", que nos informa sobre o estado das comunicações com o MSC. Um botão de início ou paragem da aquisição, , que por sua vez inicia ou pára o tempo de aquisição representado à frente deste botão. Selecção do tipo de representação de resultados, em gráfico ou em tabela, através dos botões  .

Existe uma janela de configurações (figura 4.4), que é acedida através do botão  da barra de atalhos. Na janela de configurações são definidos os tempos de aquisição e respectiva correção do ponto zero. São também configuradas as respectivas ligações em série e em paralelo aos componentes do MSC e UPS.

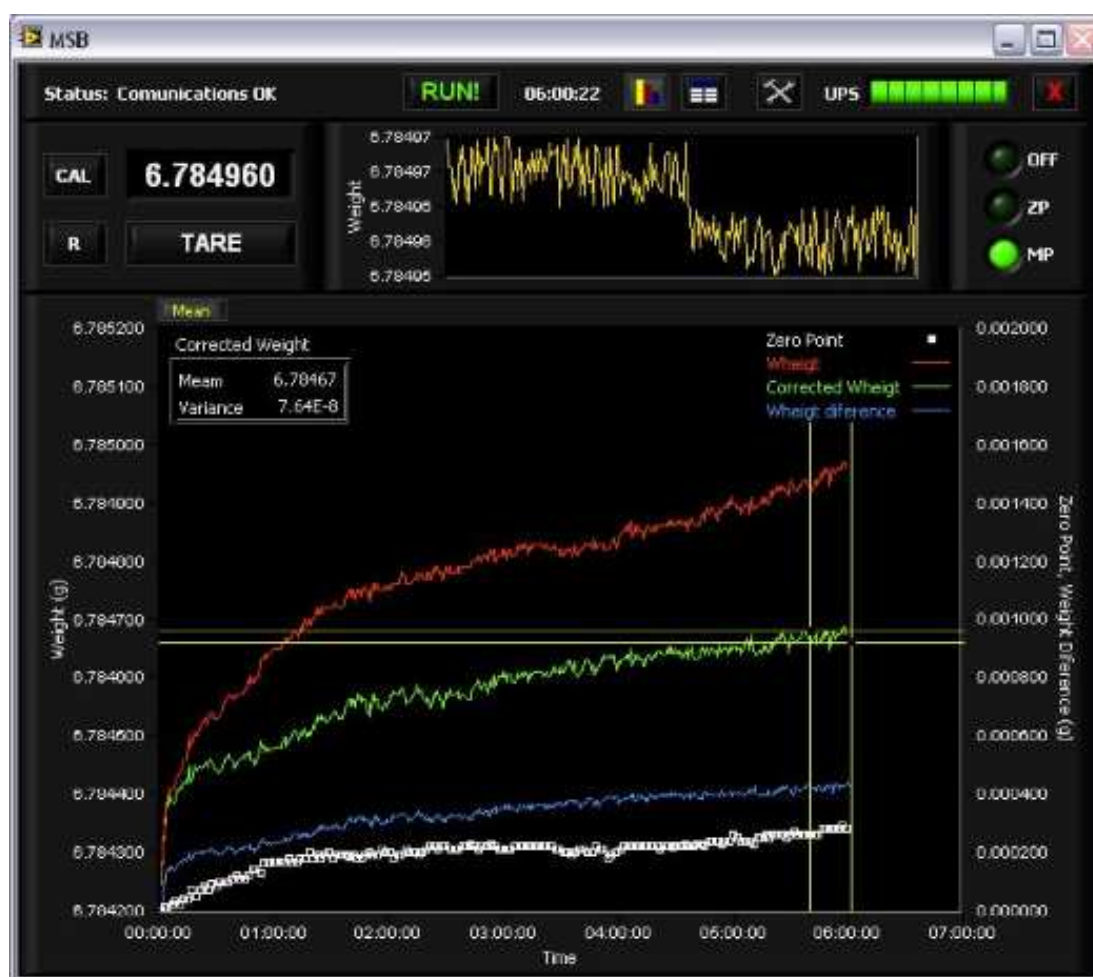


Figura 4.3: Interface gráfico para controlo e monitorização da Balança Magnética.

4. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DA BALANÇA MAGNÉTICA

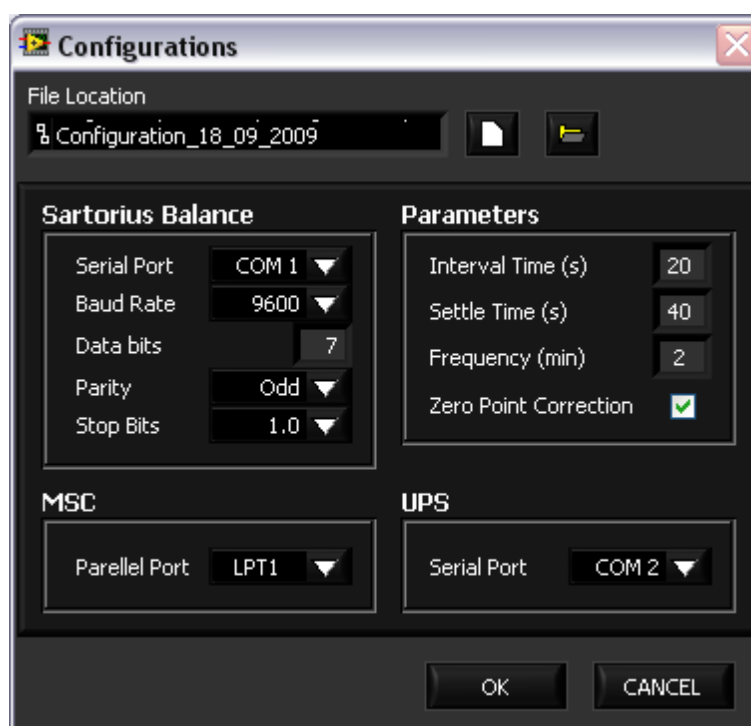




Figura 4.4: Janela de configuração dos parâmetros de aquisição.

Associada à esta janela existe uma rotina, idêntica ao utilizado nas secções 3.2 e 3.4.2, que grava todas as configurações, num ficheiro próprio.

A barra de atalhos também contém informação sobre a capacidade da UPS que suporta todo o sistema, representada por . Associada a esta barra de informação existe uma paragem de emergência de todo o sistema em caso de falha de energia. A UPS tem a possibilidade de comunicar por porta série (*RS-232*), através da qual adquirimos informações sobre a capacidade e estado da mesma. Assim foi desenvolvida uma rotina, adicionada ao interface desenvolvido, que desligue o sistema em caso de falha de energia, quando a UPS atinge 30% da sua carga. Por ultimo existe um botão para fechar o software, .

O painel de controlo e monitorização do MSC é constituído por um painel de controlo da micro-balança, constituído por 3 botões de acesso as funções da mesma (auto-calibração, tara e reset), que não estão acessíveis durante a aquisição de dados, e um indicador do peso medido pela própria, associado a este painel também existe um monitor que funciona como histórico do peso medido. Por fim existe um painel de controlo das posições do MSC, que em modo de aquisição será apenas um indicador, desenhado de forma a que o utilizador nunca salte um estado, ou seja, nunca passe da posição OFF para ZP e vice versa.

A representação de dados é feita em gráfico ou em tabela, para além de todos os dados serem gravados em formato de folha de cálculo, possibilitando a posterior edição e tratamento. A representação em gráfico é feita usando duas escalas verticais, a principal, do lado esquerdo, representando os pesos medidos e os pesos corrigidos (equação 4.1 e 4.2) e uma escala secundária, lado direito, que nos mostra os pesos obtidos no ponto zero assim como a diferença de peso (equação 4.3). Associada ao gráfico existe uma ferramenta de calculo do peso, útil após a estabilização do mesmo, activada pelo botão **Mean**. Este botão activa 2 cursores no gráfico, de selecção da zona onde se pretende calcular a média do peso corrigido. A respectiva média e variância calculadas são representadas numa caixa no canto superior esquerdo do gráfico.

4.4 Validação da Interface

Para comprovar que o interface de controlo e aquisição do MSC obtém resultados fiáveis, realizaram-se vários ensaios, na instalação de isotérmicas, com a finalidade de se obter uma isotérmica de adsorção de metano a 50 °C, no adsorvente MIL-53 (caracterizado na secção 2.3).

Cada ponto da isotérmica é determinado pelo ganho de peso na amostra para um valor específico de pressão, na figura 4.5 encontram-se representado um dos pontos retirados para essa isotérmica, correspondente a uma pressão de $P = 34,7$ bar. Após estabilização, ao fim de 6 horas, foi retirado o peso total da amostra, que foi de 6.78467 g correspondendo à média dos últimos 24 min.

Pelo acompanhamento das curvas verifica-se que o algoritmo acompanha a variação do ponto zero, corrigindo bem os valores do peso medido. O que nos leva a concluir que o algoritmo desenvolvido está a determinar bem as variações do ponto zero corrigindo de forma exacta os valores do peso medido.

Após a determinação de todos os pontos da isotérmica, com base na equação 1.9, a quantidade adsorvida em excesso (q_{ex}) pode ser determinada por:

$$q_{ex} = \frac{w - w_h}{w_s} - 1 + \left(\frac{1}{\rho_s} + \frac{v_h}{w_s} \right) \rho_g \quad (4.4)$$

Onde w é a massa determinada para cada ponto da isotérmica; w_h a massa do cesto com a balança fechada e vazia; w_s a massa de adsorvente contida no cesto; ρ_s a densidade do adsorvente; v_h o volume do cesto; ρ_g a densidade do gás.

4. DESENVOLVIMENTO DA INTERFACE DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DA BALANÇA MAGNÉTICA

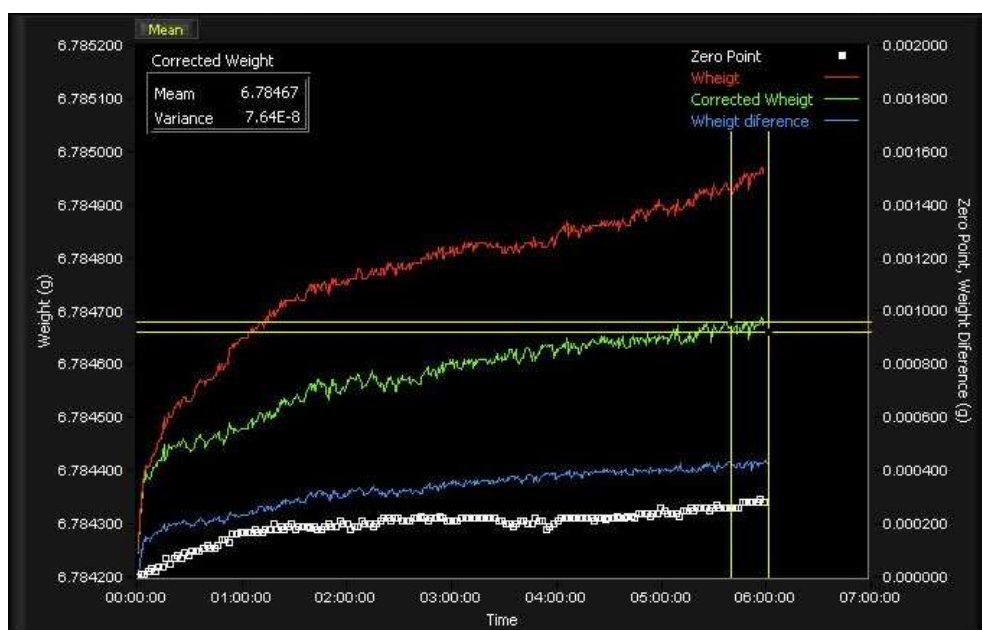


Figura 4.5: Gráfico do peso registado pelo software ao longo do tempo para 1 ponto da isotérmica.

Tabela 4.4: Constantes utilizadas no calculo de q_{ex} .

w_h (g)	v_h (g)	w_s (g)	ρ_s (kg/m ³)	ρ_g (kg/m ³)
6.03648	0.76515	0.72943	1350	0.638P - 0.092

A isotérmica experimental do metano a 50 °C foi traçada, com base nos valores da tabela 4.4, e encontra-se representada na figura 4.6.

Através dos resultados obtidos, podemos afirmar que o interface desenvolvido está a adquirir correctamente os valores do peso e a aplicar bem a correcção do ponto zero, permitindo ao utilizador simplificar o processo de determinação de isotérmicas de adsorção, abrindo caminho para um sistema mais complexo e automático de obtenção das mesmas.

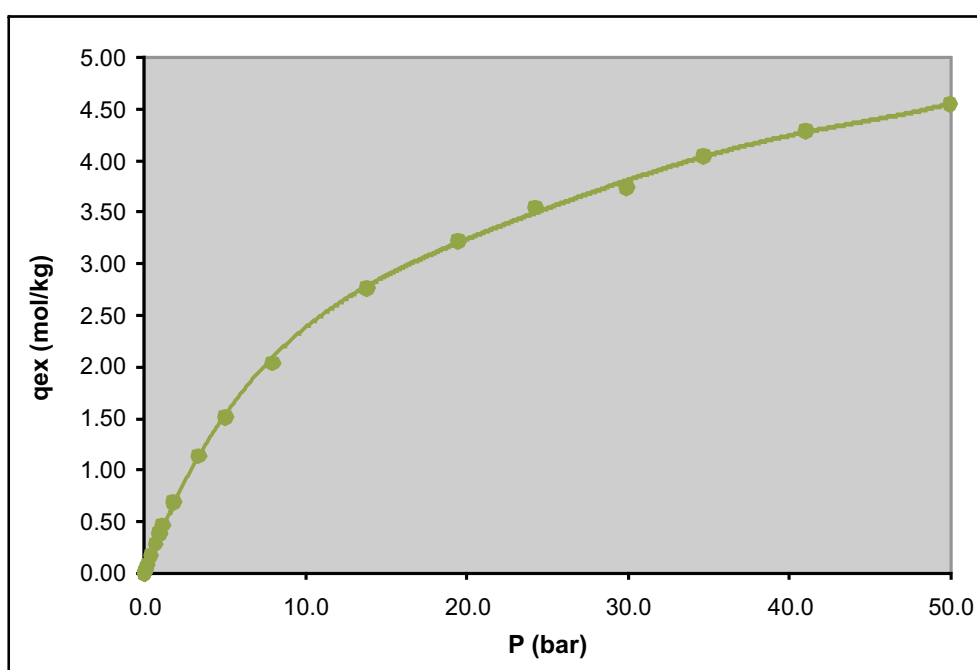


Figura 4.6: Isotérmica de Adsorção do Metano a 50°C.

Capítulo 5

Conclusões

O desenvolvimento da interface para monitorização e controlo do MS e o desenvolvimento da interface para controlo e monitorização do MSC, após integração no software anteriormente desenvolvido, completam o controlo e monitorização das instalações onde se encontram os respectivos equipamentos.

No protocolo de comunicação, desenvolvido para o MS, foi utilizada uma comunicação sincronizada com o carácter de terminação das respostas, o que permite eliminar totalmente o risco de existir uma falha na comunicação causada pela própria rotina, tornando a comunicação rápida e fiável. Assim o tempo de comunicação é optimizado através da própria rotina, podendo obter respostas em 15 milissegundos, com uma largura de banda de 19800. Esta comunicação revelou-se melhor que a existente, usando um tempo fixo entre comando e resposta, que não é versátil e não elimina o risco de falha na comunicação, podendo ser obtidas respostas incompletas.

Foram implementados três modos de aquisição de dados do MS (tabular, analógico e barras). O modo tabular permite adquirir o espectro discreto massa a massa até um máximo de 32 canais. Este modo é adequado para seguir as concentrações de saída do MS. Se forem definidas apenas 3 massas o tempo de aquisição é de aproximadamente 3 segundos, o que permite seguir a composição de até três compostos.

No modo analógico é definido um intervalo de aquisição e o número de pontos a adquirir entre cada massa (valor entre 1 e 100). Este modo permite refinar o espectro, sendo adequado para a autocalibração do MS. Para seguir uma massa durante a autocalibração, com 10 pontos entre massas e um intervalo de 4 massas (por exemplo para seguir a massa 28 é necessário adquirir o espectro desde a massa 26 até à massa 30) são necessário 5 segundos. Para seguir o espectro completo

5. CONCLUSÕES

com 6 pontos entre massas desde a massa 1 até à massa 50 são necessários 24 segundos. É possível utilizar o modo analógico na interface principal para seguir uma massa ou para ler o espectro completo.

No modo de barras é definido o intervalo de massas a adquirir. Este modo permite adquirir apenas as massas inteiras, sendo adequado para a aquisição de espectros discretos para identificação das massas principais de cada amostra. Este permite obter um espectro da massa 1 a 50 em cerca de 12 segundos.

O algoritmo usado na aquisição de dados é apropriado para qualquer modo sendo possível obter qualquer tipo de espectro ou sinais independentes (caso do modo tabular) não sendo necessário existir um algoritmo próprio de aquisição para cada um dos modos existentes. No entanto são necessários algoritmos diferentes no tratamento das intensidades obtidas.

Com o desenvolvimento do protocolo de comunicação foi possível generalizar a operação do MS em três fases fundamentais: Inicialização, Aquisição e Tratamento de dados. Estas fases são sequenciais mas a inicialização só é efectuada no início do ciclo ou quando os parâmetros de inicialização são alterados pelo utilizador. A integração do módulo de aquisição no software principal é feita, em termos de programação, num ciclo que funciona em paralelo com os módulos de monitorização, controlo e automação da instalação, ou seja, este módulo funciona de forma autónoma, fornecendo aos outros ciclos os valores das concentrações desejadas. As funcionalidades específicas deste módulo não interferem com as funcionalidades de monitorização e controlo do programa principal. A principal limitação deste módulo é o intervalo mínimo de aquisição, que é de 3 segundos quando é seleccionado o modo tabular com 2 ou 3 massas.

A interface criada para a auto-calibração permite ao utilizador ajustar os parâmetros internos de resolução e posição, de forma automática. Foram usados dois métodos diferentes para ajustar a resolução do MS, um baseado na área do pico e outro na largura do pico a 25% da sua altura. O segundo método foi o que apresentou melhores resultados, apresentando picos mais uniformes, existindo um bom ajuste da resolução que é reflectido nas intensidades medidas, tornando as composições calculadas mais exactas. O primeiro método torna os picos pouco uniformes, existindo um elevado estreitamento, que se reflecte por sua vez num mau ajuste dos parâmetros de resolução, obtendo-se sinais menos exactos.

Por análise dos resultados obtidos para a calibração de uma mistura de N_2/CO_2 conclui-se que o algoritmo aplicado na transformação das intensidades obtidas

pelo MS, em composições volumétricas, obtém resultados bastante aproximados, com um desvio sempre inferior a 1% para a calibração.

No pulso realizado, pela análise do perfil de temperatura, conclui-se que praticamente todo o CO_2 foi adsorvido no início da coluna, evidenciado pelo pico do sensor T_3 que está localizado na base da coluna. Existe também uma pequena variação no segundo sensor (T_2), correspondente ao meio da coluna, o que pode evidenciar que uma pequena quantidade de CO_2 foi adsorvida nessa zona da coluna. Comparando as composições de entrada com as composições de saída da coluna verifica-se que o tempo de saída de todo o CO_2 é 10 vezes superior ao tempo de entrada do mesmo. Este acontecimento é explicado pelo facto de estarmos a trabalhar com caudais pequenos, na ordem dos 0.4 slpm, o que torna a difusão dos gases na coluna mais difícil, tornado também a dessorção do CO_2 adsorvido mais lenta. Após integração das duas curvas, composição de entrada e saída da coluna, verificou-se que todo o CO_2 que entrou, foi registado pelo software desenvolvido na saída da coluna, demonstrando que o algoritmo aplicado obtém resultados fiáveis.

O interface desenvolvido para o MSC permite a aquisição do peso obtido pela micro-balança e controlo das posições de medida da balança, pelo que foi possível aplicar um algoritmo de correcção dos desvios ao ponto zero e consequentemente a correcção dos valores de peso obtido. Toda a aquisição é automática, existindo um algoritmo que a sincroniza no tempo, controlando as posições do MSC, obtendo os respectivos valores do peso, consoante os intervalos definidos e pretendidos pelo utilizador.

O controlo manual das posições do MSC foi deixado como opção porque é útil no caso de o utilizador necessitar de verificar o peso, em cada posição, antes do início da aquisição. Contudo foi desenhado de forma a nunca saltar uma posição, ou seja, nunca passar de OFF para MP ou vice versa, caso contrário existe uma forte probabilidade de o cesto que contém a amostra na balança cair perdendo todo o ensaio, podendo ainda danificar o equipamento.

Pela análise dos resultados obtidos para a isotérmica de metano em MIL-53, verifica-se que o algoritmo acompanha os desvios do ponto zero, corrigindo eficazmente o peso obtido ao longo do ensaio. Concluindo que o interface funciona nas melhores condições e será uma mais valia em trabalhos futuros, realizados nesta mesma instalação.

5. CONCLUSÕES

Os interfaces desenvolvidos foram construídos com base nos pressupostos apresentados para a construção de interfaces, tendo em consideração a simplificação possível de todo o interface, agrupando todos os seus componentes pelos grupos correspondentes e grau de importância. Foi também eliminada a necessidade de o utilizador ter de introduzir um comando ou instrução manualmente, existindo sempre um atalho para qualquer operação. Foram usados algoritmos computacionais para processar dados de forma automática, dando a possibilidade ao utilizador de os consultar e verificar o processamento dos mesmos. A inserção de dados e configurações é a mais reduzida possível, dando a possibilidade de estes serem guardados num ficheiro próprio, eliminando a necessidade de os inserir sempre que acede ao programa.

Após a realização deste trabalho, as duas instalações apresentaram uma melhoria significativa na sua monitorização e controlo, facilitando claramente a execução de estudos de adsorção nas instalações de PSA e de caracterização de equilíbrios de adsorção.

Referências

- Process Instruments AMETEK. *Dycor Dymaxion Mass Spectrometer User Manual*. 150 Freeport Road, Pittsburgh, PA 15238, 2001. [13](#), [26](#), [30](#), [31](#)
- Teresa J. Bandosz. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier Ltd., 2006. [4](#)
- E. Baroth and C. Hartsough. *Visual programming in the real world*. In: *Visual Object-Oriented Programming: Concepts and Environments*. Manning Publications Co., 1995. [17](#)
- Y. Belmabkhout, M. Frère, and G. De Weireld. High-pressure adsorption measurements. a comparative study of the volumetric and gravimetric methods. *Measurement Science and Technology*, 15:848–858, 2004. [5](#), [6](#)
- C. Marlin Brown. *Human-Computer Interface Design Guidelines*. Ablex Publishing Corp., 1988. [14](#), [15](#)
- Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller. *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. J. Am. Chem. Soc, 1940. [9](#)
- Fernando J. A .L. Cruz, Isabel A. A. C. Esteves, and José P. B. Mota. Adsorption of light alkanes and alkenes onto single-walled carbon nanotube bundles: Langmuirian analysis and molecular simulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.09.02. [2](#)
- F. Dreisbach and H. W. Lösch. Magnetic suspension balance for simultaneous measurement of a sample and the density of the measuring fluid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 62:515–521, 2000. [6](#)

REFERÊNCIAS

- Chance Elliott, Vipin Vijayakumar, Wesley Zink, and Richard Hansen. National instruments labview: A programming environment for laboratory automation and measurement. Technical report, Cytokinetics, Inc., 2007. [16](#)
- I. A. A. C. Esteves and J. P. B. Mota. Simulation of a new hybrid membrane/pressure swing adsorption process for gas separation. *Desalination*, 148: 275–280, 2002. [2](#)
- Isabel A. A. C. Esteves. *Gas Separation Processes by Integrated Adsorption and Permeation Technologies*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (UNL-FCT), 2005. [1](#), [19](#), [20](#), [21](#), [22](#), [23](#), [41](#)
- Isabel A. A. C. Esteves, Marta S. S. Lopes, Pedro M. C. Nunes, and José P. B. Mota. Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 62:281–296, 2008. [2](#), [8](#)
- Isabel A. A. C. Esteves, Fernando J. A. L. Cruz, Erich A. Müller, Sandeep Agnihotri, and José P. B. Mota. Determination of the surface area and porosity of carbon nanotube bundles from a langmuirian analysis of sub- and supercritical adsorption data. *CARBON*, 47:948–956, 2009. [2](#)
- Mário F. J. Eusébio. *Development of an universal interface for monitoring and control of chemical and biochemical processes*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL), 2006. [1](#)
- José Luis Figueiredo and Fernando Ramôa Ribeiro. *Catálise Heterogénea*. Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. [5](#), [9](#)
- Kent S. Knaebel. *Albright's Chemical Engineering Handbook*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. [3](#)
- Soren Lauesen. *User Interface Design, A software engineering Prespective*. Addison Wesley, 2005. [14](#)
- Irma Lavagnini, Franco Magno, Roberta Seraglia, and Pietro Traldi. *Quantitative Applications of Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. [11](#), [12](#), [13](#), [14](#)

- J. P. B. Mota, I. A. A. C. Esteves, C. A. M. Portugal, J. M. S. S. Esperança, and E. Saadtdjian. Natural convection heat transfer in horizontal eccentric elliptic annuli containing saturated porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43:4367–4379, 2000. [2](#)
- José P. B. Mota, Isabel A. A. C. Esteves, and Mário F. J. Eusébio. Synchronous and asynchronous smb, processes for gas separation. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 53:1192–1203, 2007. [2](#)
- RUBOTHERM. *Magnetic Suspension Balance Manual*, a. [7](#)
- RUBOTHERM. *User’s Manual for MessPro*, b. [60](#)
- Douglas M. Ruthven, Sbamsuzzaman Farooq, and Kent S. Knaebel. *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publishers, Inc., 1994. [3](#), [4](#), [10](#)
- Sartorius. *Sartorius Basic Plus*, 2000. [57](#)
- Malan Shiralkar. *LabVIEW Graphical Programming Course*. CONNEXIONS, 2007. [16](#)
- C. W. Skarstrom. U.S. Patent no. 2,994,627, to Exxon Research and Engineering, 1960. [10](#)
- K. N. Whitley and Alan F. Blackwell. Visual programming in the wild: A survey of labview programmers. *Journal of Visual Languages and Computing*, 12: 435–472, 2001. [17](#)
- Kirsten N. Whitley, Laura R. Novick, and Doug Fisher. Evidence in favor of visual representation for the dataflow paradigm: An experiment testing labview’s comprehensibility. *International Journal of Human-Computer Studies*, 64:281–303, 2006. [17](#)